



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

# **Rohstoffliche und verfahrenstechnische Einflussfaktoren der Pyrolyse biogener Rohstoffe**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieurin Denise Reichel**

geboren am 09.11.1981 in Marienberg

Gutachter:

**Prof. Dr.-Ing. Bernd Meyer**, TU Bergakademie Freiberg

**Prof. em. Dr. Eckhard Dinjus**, Universität Heidelberg

Gutachterliche Stellungnahme:

**Dr. Dietrich Meier**, ehemals Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg

Tag der Verleihung: Freiberg, 18. Mai 2017

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. Sie beruht im Wesentlichen auf Ergebnissen, die im Zusammenhang mit der Bearbeitung des Forschungsprojektes „Ermittlung konsistenter Stoffdaten zur Biomassepyrolyse im Hinblick auf die Validierung, Auslegung und den Betrieb labor-, kleintechnischer und technischer Vergasungsanlagen“ (gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, FKZ 22016006), in den Jahren 2007–2010 entstanden sind.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Meyer für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir gegebenen Möglichkeiten zur wissenschaftlichen und persönlichen Weiterentwicklung sowie den kritischen Blick auf die erzielten Ergebnisse und die wertvollen Hinweise, welche wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. em. Dr. Eckhard Dinjus danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens und Herrn Dr. Dietrich Meier für die gutachterliche Stellungnahme zur Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr.-Ing. Steffen Krzack für die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Hinweise bei der Bearbeitung des Themas, weiterhin dafür, dass er mir bei der Bearbeitung meiner Aufgaben viele Freiräume gelassen und mir in der Endphase der Fertigstellung den Rücken freigehalten hat. Stellvertretend für Labor und Werkstatt gilt mein Dank Frau Sabine Starke, Dr. Marcus Schreiner und Herrn Wolfgang Göhler für die Durchführung der unzähligen Analysen sowie für die vielfältige Unterstützung bei Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage, ohne die die Ausführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dr. Marcus Schreiner möchte ich zudem ganz herzlich dafür danken, dass er sich trotz vieler anderer Aufgaben zum Korrekturlesen der Arbeit bereiterklärt hat. Christian Berndt danke ich für die vielfältigen Diskussionen über chemische Details sowie die Optimierung der Stoffgruppenbestimmung und für die Hilfe bei deren Umsetzung. Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Thermochemische Konversion“, insbesondere David Scheithauer und meinen Bürokollegen, gilt mein herzlicher Dank dafür, dass Sie bei Fragen immer ein offenes Ohr hatten, mir in der Endphase der Fertigstellung viele andere Aufgaben abgenommen haben.

Dank gilt weiterhin allen Studentinnen und Studenten, die im Rahmen von Qualifizierungsarbeiten wesentlich zur Bearbeitung des umfangreichen Versuchsprogramms beigetragen haben.

Meinen Eltern und meinem Verlobten möchte ich für ihre stete Unterstützung und den Glauben an mich danken.



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit rohstofflichen und verfahrenstechnischen Einflussfaktoren bei der Biomassepyrolyse. Ausgehend von der Entwicklung einer kleintechnischen Festbettpyrolyseapparatur, erfolgten experimentelle Untersuchungen an 26 biogenen Einsatzstoffen unter verschiedenen Prozessbedingungen. Die Apparatur erlaubt eine vollständige Bilanzierung und Gewinnung aller Produkte, zudem können Einflüsse durch sekundäre Reaktionen in der Gasphase minimiert werden.

Die Einsatzstoffe, welche u. a. auch Zellstoff, Xylan und Alkali-Lignin einschließen, wurden hinsichtlich brennstofftechnischer und physikalischer Eigenschaften sowie der Stoffgruppenzusammensetzung charakterisiert. Sie repräsentieren eine große Bandbreite möglicher Zusammensetzungen. Bei den Prozessparametern wurde die Pyrolysetemperatur im Bereich von 200 bis 750 °C, die Aufheizrate zwischen 5 und 100 K/min, die Feststoffverweilzeit von 0 bis 30 min sowie die Partikelgröße (0 bis 5 mm) variiert. Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter für die verschiedenen Einsatzstoffe wurden unter Anwendung einer geeigneten Bilanzierungsmethodik geschlossene Masse- und Elementbilanzen für jeden Versuchspunkt aufgestellt.

Unter den Prozessvariablen konnte die Temperatur erwartungsgemäß als wichtigste Einflussgröße identifiziert werden. Der zweistufige Zersetzungsverlauf der Biomassen ermöglicht die mathematische Beschreibung der temperaturabhängigen Ausbeuten mittels der zweistufigen Boltzmann-Funktion für den gesamten Temperaturbereich mit hohen Bestimmtheitsmaßen.

Die rohstofflichen Einflussgrößen wurden unter Anwendung der Rangkorrelationsmethode nach Spearman und der Produkt-Moment-Korrelation nach Pearson mit den definierten Zielgrößen (Ausbeuten, Produktzusammensetzung, Kokseigenschaften, Heizwerte, Energieeinbindung) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen korreliert. Neben der Stoffgruppenzusammensetzung konnten bei den rohstofflichen Einflussfaktoren die Gehalte an Alkalien sowie der Gesamtgehalt an potentiell katalytisch aktiven Bestandteilen (Na, K, Mg, Ca, Fe) als Haupteinflussgrößen identifiziert werden. Korrelationen ergeben sich auch für brennstofftechnische Eigenschaften, wobei neben dem Flüchtigen- und dem Aschegehalt, das O/C-Verhältnis signifikant ist. Die gefundenen statistischen Zusammenhänge können weitestgehend mechanistisch begründet werden.

Zur Quantifizierung der ermittelten Zusammenhänge für die Zielgrößen wurden multiple Regressionsmodelle erstellt und anhand von Bestimmtheitsmaß, Informationskriterium und mittleren Modellfehlern bewertet. Somit konnten 42 Regressionsgleichungen für die Produktausbeuten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen entwickelt werden, die auf den Gehalten verschiedener Stoffgruppen und dem Gesamtgehalt an katalytisch aktiven Elementen basieren. Weitere 56 Regressionsgleichungen stehen für die Berechnung von Teer/Öl-Elementarzusam-

mensetzung, Koks zusammensetzung, Teer/Öl-Heizwert sowie Energieeinbindung im Koks bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen zur Verfügung.

Die Prognoseeignung der Gleichungen wurde anhand eines weiteren Datensatzes für Apfeltrester überprüft. Für die Koks-, die Gas- und die Kondensatausbeute sowie die genannten Produkteigenschaften ergab sich eine gute Vorhersagequalität, die jedoch stark von der verwendeten Gleichung abhängt. Die Validierung mit Literaturdaten konnte aufgrund fehlender Datensätze, die sowohl die notwendigen Rohstoffparameter als auch Produktausbeuten und -eigenschaften enthalten, nur anhand der Koks ausbeute erfolgen. Für verschiedene Biomassen und biogene Reststoffe führte dies zu einer guten Anpassung.

Die mathematische Beschreibung der Ausbeuten und bestimmter Produkteigenschaften über Regressionsgleichungen auf Grundlage von Rohstoffparametern stellt einen vielversprechenden Ansatz für die Vorhersage der maximalen Ausbeuten bei bestimmten Bedingungen dar. Dies ermöglicht eine Abschätzung zur Einsatzeignung von Biomassen bzw. biogenen Reststoffen für verschiedene Anwendungszwecke. Bisher existiert kein derartiges Modell zur Vorhersage der definierten Zielgrößen.

Grundsätzlich wäre die Entwicklung einfacher Gleichungen mit wenigen, einfach bestimmbar und standardisierten Parametern erstrebenswert. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass Ein-Variablen-Modelle die Trends zwischen den Biomassen aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Pyrolyseverhalten und Rohstoffparametern häufig nicht richtig wiedergeben können. Für robuste Modelle sind somit mindestens zwei unabhängige Modellparameter mit idealerweise gegensätzlichem Einfluss notwendig.

## Abstract

The intention of this work was an intensive study of the influence of feedstock properties and process variables on biomass pyrolysis. Due to a lack in consistent data sets, including various feedstock parameters as well as product yields, compositions, and further properties, a laboratory fixed bed reactor was developed to overcome this problem. The pyrolysis reactor was used for experiments with 26 biogenous feedstock under variable process conditions. The reactor is suitable to assure nearly closed mass balances and a complete product recovery. Furthermore, it allows the minimization of secondary reactions.

The used feedstock, which include cellulose, xylan, and lignin amongst others, represent a broad range of possible compositions and were intensively characterized by determination of fuel and physical properties as well as biopolymer composition. The varied process parameters are: temperature between 200 and 700 °C, heating rate in the range of 5 to 100 K/min, solid residence time from 0 to 30 min, and particle size up to 5 mm. Closed mass and element balances were done for every set of parameters.

As expected, amongst process variables the temperature was identified as the main factor influencing biomass pyrolysis. The temperature depending products yields could be fitted well by the double boltzmann approach due to the two-stage pyrolytic decomposition of biomass.

Correlation of feedstock properties with different target parameters, including yields, product composition, heating values, remaining energy content in char, and char properties, was done by Spearman's rank correlation and Pearson's correlation for different temperatures. Biopolymer composition as well as alkaline content and total content of potential catalytic elements (Na, K, Ca, Mg, Fe) were identified as main factors influencing biomass pyrolysis product yields and compositions. Further correlations arise with fuel properties like volatile matter and ash content besides O/C atomic ratio. The obtained correlations can be mainly related to pyrolysis mechanisms.

The received relationships were quantified by means of multiple regression models. Model evaluation was done by coefficient of determination, information criteria and mean squared errors. 42 regression models, based on different biopolymer contents and the total content of catalytic elements, were provided for the mathematical description of product yields for different process temperatures. Another 56 equations are suitable for the calculation of product properties like tar/oil and char composition, tar/oil heating value, and remaining energy content in the char at different temperatures.

The predictability of the regression models was proved using another data set for apple pomace. The yields of char, gas, and condensate as well as the aforementioned product properties can be predicted very well, although, the predictability varies with the applied equation. Validation of the models by literature data was only possible for the char yield, because of the

mentioned lack in suitable and complete data sets. Application of regression model to fixed bed char yields for different biomass and biogenous residues from literature resulted in a good predictability.

Mathematical description of pyrolysis product yields and properties by means of regression models based on feedstock parameters is a promising approach to predict maximum yields at defined conditions and, therefore, to make an estimation of suitability of the biomass to different applications. Up to now such models do not exist.

In general, the development of simple equations based on a few standardized parameters which are easy to determine is worthwhile. Hence, the results showed that the overall trend between different biomass feeds was often not predicted correctly using one-parameter models. This is due to the complex relationships between pyrolysis behavior and feedstock properties. Consequently, at least two parameter models, where the variables show the opposite trends, were most appropriate.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1 Zusammensetzung und Struktur von Lignocellulosen . . . . .	3
2.1.1 Allgemeine chemische Zusammensetzung . . . . .	4
2.1.2 Struktureller Aufbau . . . . .	6
2.1.3 Vorkommen und Einbindungsformen von anorganischen Bestandteilen	14
2.2 Möglichkeiten zur Untersuchung der Pyrolyse von Biomassen . . . . .	16
2.2.1 Untersuchungsmethoden . . . . .	16
2.2.2 Verwendete Reaktoren zur Untersuchung der Biomassepyrolyse . . . .	18
2.3 Reaktionsabläufe bei der Biomassepyrolyse . . . . .	22
2.4 Einflussfaktoren auf Pyrolyseproduktverteilung und -eigenschaften . . . . .	25
2.4.1 Einfluss rohstofflicher Parameter . . . . .	26
2.4.2 Einfluss verfahrenstechnischer Parameter . . . . .	35
2.5 Beschreibung und Vorhersage des Pyrolyseverhaltens von Biomasse . . . . .	39
2.5.1 Empirische Modelle basierend auf statistischen Methoden . . . . .	40
2.5.2 Kinetische Modelle . . . . .	43
2.5.3 Modelle auf Basis der Stoffgruppenzusammensetzung . . . . .	44
2.5.4 Netzwerkpyrolysemodelle . . . . .	45
2.6 Schlussfolgerungen . . . . .	46
<b>3 Untersuchungsmethodik</b>	<b>48</b>
3.1 Einsatzmaterialien und deren Charakterisierung . . . . .	48
3.1.1 Biomassen und Vorbehandlung . . . . .	48
3.1.2 Charakterisierungsmethoden . . . . .	51
3.2 Entwicklung einer apparativen Einrichtung zur Bilanzierung des Biomassepyrolyseprozesses . . . . .	55
3.2.1 Anforderungen und Zielstellung . . . . .	55
3.2.2 Konzeption, Dimensionierung und Optimierung . . . . .	56
3.2.3 Endgültige Konfiguration der Laborpyrolyseanlage (LPA) . . . . .	64
3.3 Durchführung der Bilanzversuche an der LPA . . . . .	66
3.3.1 Parametervariationen bei der Festbettpyrolyse . . . . .	66

3.3.2	Versuchsvorbereitung und -durchführung . . . . .	66
3.3.3	Produktrückgewinnung und -aufarbeitung . . . . .	67
3.4	Methodik bei der Bilanzierung des Pyrolyseprozesses im Festbettreaktor . . . .	69
3.4.1	Bilanzgleichungen und -annahmen . . . . .	69
3.4.2	Fehlerabschätzung . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Ergebnisse zur Charakterisierung der Einsatzmaterialien</b>	<b>74</b>
4.1	Brennstofftechnische Parameter . . . . .	74
4.2	Chemisch-strukturelle Parameter . . . . .	79
4.3	Physikalische Parameter . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Einfluss verfahrenstechnischer und rohstofflicher Parameter</b>	<b>89</b>
5.1	Bilanzfehler und Wiederholbarkeit . . . . .	89
5.1.1	Vergleich der Bilanzierungsvarianten und Bilanzfehler . . . . .	89
5.1.2	Wiederholbarkeit der Ergebnisse . . . . .	93
5.2	Einfluss verfahrenstechnischer Parameter auf Produktverteilung und -zusammensetzung . . . . .	94
5.2.1	Einfluss radialer Temperaturgradienten in der Biomasseschüttung . . . .	94
5.2.2	Pyrolysetemperatur . . . . .	96
5.2.3	Empirische Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten . . . . .	103
5.2.4	Aufheizgeschwindigkeit . . . . .	106
5.2.5	Feststoffverweilzeit bei Pyrolyseendtemperatur . . . . .	110
5.3	Einfluss rohstofflicher Parameter auf Produktverteilung und -zusammensetzung	111
5.3.1	Partikelgröße . . . . .	111
5.3.2	Pyrolyse von Zellstoff, Xylan und Alkali-Lignin . . . . .	113
5.4	Kombinierte Betrachtungen zum Temperatur- und Rohstoffeinfluss . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Mathematische Zusammenhänge zwischen Rohstoffeigenschaften und Pyrolyseverhalten</b>	<b>133</b>
6.1	Korrelation mit Rohstoffeigenschaften . . . . .	133
6.1.1	Produktausbeuten . . . . .	134
6.1.2	Produkteigenschaften . . . . .	140
6.1.3	Schlussfolgerungen zur Korrelation . . . . .	154
6.2	Regressionsanalyse und Multiple Regression zur Beschreibung des Pyrolyseverhaltens . . . . .	155
6.2.1	Modellvergleich am Beispiel der Koksausbeute bei 500 °C . . . . .	155
6.2.2	Gleichungen zur Berechnung der Produktausbeuten . . . . .	160

6.2.3	Gleichungen zur Berechnung der Produkteigenschaften . . . . .	170
6.2.4	Schlussfolgerungen zur Regression . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Vorhersagemöglichkeiten für das Pyrolyseverhalten</b>	<b>174</b>
7.1	Validierung der Modellgleichungen mit internem Datensatz . . . . .	174
7.2	Validierung mit Literaturdaten zur Festbettepyrolyse . . . . .	179
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>181</b>
	<b>Literatur</b>	<b>187</b>
	<b>Anhang</b>	<b>208</b>
<b>A</b>	<b>Weiterführende Informationen zu Kapitel 2</b>	<b>208</b>
<b>B</b>	<b>Weiterführende Informationen zur Untersuchungsmethodik</b>	<b>211</b>
B.1	Thermogravimetrische Charakterisierung . . . . .	211
B.2	Vorgehensweise bei der Stoffgruppenbestimmung der Biomassen . . . . .	211
B.3	Konzeption der Versuchsanlage . . . . .	214
B.4	Parametervariation bei der Festbettepyrolyse . . . . .	217
B.5	Optimierung der Aufheizrate durch Vorwärmung des Rohrofens . . . . .	219
B.6	Versuchsdurchführung . . . . .	221
B.7	Produktaufbereitung . . . . .	224
B.8	Berechnungen zur Gasverweilzeit im Festbetteaktor . . . . .	224
B.9	Berechnungen zum Pyrolysegas . . . . .	230
B.10	Weiterführende Informationen zu den Bilanzannahmen . . . . .	234
<b>C</b>	<b>Ergebnisse zur Einsatzstoffcharakterisierung</b>	<b>239</b>
C.1	Brennstofftechnische Parameter . . . . .	239
C.2	Chemische Parameter . . . . .	254
C.3	Physikalische Parameter . . . . .	264
<b>D</b>	<b>Ergebnisse zum Einfluss verfahrenstechnischer und rohstofflicher Parameter</b>	<b>272</b>
D.1	Beispielrechnung zur Bilanzierung – Bilanzvarianten . . . . .	272
D.2	Vergleich der Bilanzfehler und Ergebnisse der Bilanzvarianten . . . . .	276
D.3	Wiederholbarkeit der Ergebnisse anhand der Referenzeinsatzstoffe . . . . .	282
D.4	Temperatureinfluss auf Produktverteilung und -zusammensetzung . . . . .	284
D.5	Ergebnisse zu Produktverteilung- und -zusammensetzung für die Referenzein- satzstoffe . . . . .	287
D.6	Gebrauchsgleichungen zur Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten . .	297

---

D.7 Einfluss der Aufheizrate und der Verweilzeit . . . . .	301
D.8 Einfluss rohstofflicher Parameter . . . . .	305
<b>E Ergebnisse zur Korrelation des Pyrolyseverhaltens</b>	<b>314</b>
E.1 Summenstatistiken der Parameter . . . . .	314
E.2 Korrelationskoeffizienten nach Spearman und Pearson . . . . .	324
<b>F Ergebnisse zur Regression</b>	<b>348</b>
F.1 Regression der Produktausbeuten . . . . .	348
F.2 Regression der Produkteigenschaften . . . . .	357
<b>G Ergebnisse zur Vorhersage des Pyrolyseverhaltens</b>	<b>361</b>
G.1 Validierung mit internen Datensätzen . . . . .	361
G.2 Validierung mit externen Datensätzen . . . . .	366



# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

$\alpha$ -C	$\alpha$ -Cellulose nach alkalischer Extraktion der Holocellulose
$^{13}\text{C}$ -NMR	$\text{C}^{13}$ nuclear magnetic resonance spectroscopy, dt. magnetische Kernresonanzspektroskopie
a	analysenfeucht
A-LIG1	Alkali-Lignin, Probe 1
A-LIG2	Alkali-Lignin, Probe 2
AHG	Aufheizgeschwindigkeit
AIC	Akaike Informationskriterium
Ara	Gehalt an Arabinan
AT	Apfeltrester
BA	Bilanzannahme
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Auswertemethode für die Gasadsorption zur Oberflächenbestimmung von Feststoffen)
BF	Bilanzfehler
bioFLASHCHAIN	Biomass FLASHDistillation CHAINStatistics
C	Kohlenstoff
CEL	Cellulose
CMC	Cellulose, mikrokristallin
CPD	Chemical Percolation Devolatilization
CUTEC	Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
DAEM	distributed Activation Energy Modell
de	demineralisiert/entmineralisiert
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DK	Drachenkopf
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry, dt. Wärmestromdifferenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differenzthermogravimetrie
E-Filter	Elektrofilter
EA	Elementaranalyse
EGA	Emissionsgasanalyse
exBM	extrahierte Biomasse

Extr	Extraktstoffe
FB	Gehalt an flüchtigen Bestandteilen
FG-DVC	Functional Group Depolymerisation Vaporisation and Crosslinking
FID	Flammenionisationsdetektor
FSZ	Fichtesulfitzellstoff
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
Gal	Gehalt an Galactan
GC	Gaschromatographie
Glu	Gehalt an Glucan
GR1	Gärrest
GRS	Grünschnittroggensilage
GS	Grassilage
H	Wasserstoff
HAA	Hydroxyacetaldehyd
HC	Hemicellulose
HC*	Gehalt an strukturbildenden Polysacchariden für die Hemicellulosen, $\sum(\text{Xylan} + \text{Arabinan} + \text{Mannan} + \text{Galactan} + \text{Rhamnan})$
HC**	berechneter Hemicellulosegehalt $\text{HC}^{**} = 100 - \text{Extr} - \text{suLIG} - \alpha\text{-C}$
HK	Hauptkette des Hemicellulosemoleküls
HMF	Hydroxymethylfurfural
Holo-C	Holocellulose-Gehalt aus Delignifizierung mit Chlordioxid
Holo-C**	berechneter Holocellulosegehalt $\text{Holo-C}^{**} = 100 - \text{Extr} - \text{suLIG}$
HPLC	engl. High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HR	Aufheizrate (engl. heating Rate)
IA	Immediatanalyse
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	keine Angabe
KB	Kondensatauffangbehälter
KFT	Karl-Fischer-Titration
KH	Kugelhahn
KU-P	Kurzumtriebsholz, Pappel
KUP	Kurzumtriebsplantage
Kwst	Kohlenwasserstoffe
LG	Levoglucosan
LIG	Lignin
LPA	Laborpyrolyseanlage)

---

LPH	Landschaftspflegeheu
LÖM	Lösungsmittel
MAE	Mean absolute error, dt. mittlere absolute Abweichung
Man	Gehalt an Mannan
MAPE	Mean absolute percentage error, dt. mittlere prozentuale Abweichung
MeOH	Methanol
MFC	Massflowcontroller)
Mikro-WS	Mikro-Wirbelschicht
MIS	Miscanthus
MLPA	Mini-Laborpyrolyseanlage
MS	Maissilage
MS	Massenspektroskopie
MSE	Mean Squared Errors, dt. mittlere quadratische Abweichung
MWL	Milled Wood Lignin
N	Stickstoff
n.b.	nicht bestimmbar
n.d.	nicht durchgeführt
NV	Normalverteilung
O	Sauerstoff
Pek	Pektine
PTG	Pelletier- und Transportgesellschaft
PTS	Papiertechnische Stiftung
PV <sub>gesamt</sub>	Gesamtporenvolumen in mm <sup>3</sup> /g
PV <sub>makro</sub>	Makroporenvolumen in mm <sup>3</sup> /g
PV <sub>meso</sub>	Mesoporenvolumen in mm <sup>3</sup> /g
PV <sub>mikro</sub>	Mikroporenvolumen in mm <sup>3</sup> /g
RDA	Röntgendiffraktometrische Analyse
RDF	Refuse derived fuel
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RGPS	Roggenganzpflanzensilage
Rha	Gehalt an Rhamnan
RI	Rinde
RI-Detektor	engl. Refraction-Index-Detector (Brechungsindexdetektor)
roh	Rohzustand/Anlieferungszustand
RS	Rapsstroh
RSD	Residual standard deviation (prozentuale Standardabweichung)

S	Schwefel
SFQ	Summe der Fehlerquadrate
SRH-BU	Sägerestholz, Buche rindenfrei
SRH-FI	Sägerestholz, Fichte rindenfrei
STA	Simultane Thermische Analyse
suLIG	säureunlösliches Lignin bzw. KLASON-Lignin
TA	Thermische Analyse
TE	Thermoelement
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGP	Triticale-Ganzpflanzensilage
THF	Tetrahydrofuran
TO-F	Torf, faserig
TO-P	Torf, Pellets
VWZ	Verweilzeit
waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WRH	Waldrestholz, Fichte mit Rinde
WS-P1	Weizenstroh, Probe (Referenz)
WS-P3	Weizenstroh, Probe 3
WSgr	Weizenstroh, grau
XY	Xylan
Xyl	Gehalt an Xylan
z. A.	zur Analyse, Reinheit mindestens 99,8 Ma.-%
ZW	Zersetzungswasser

## Formelzeichen

$\bar{R}^2$	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
$\Delta A_P$	Differenz zwischen minimaler und maximaler Ausbeute
$\Delta_R H_{Pyro}$	Gesamtreaktionsenthalpie des Pyrolyseprozesses
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\epsilon$	Porosität in %
$\hat{\epsilon}$	Residuum, absolut
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\psi$	Sphärizität des Partikels
$\rho$	Koeffizient der Produkt-Moment-Korrelation nach Pearson

$\rho_{rein}$	Reindichte in kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{roh}$	Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{sch}$	Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	Verweilzeit
$\vartheta_S$	Siedetemperatur
$v$	Volumenanteil
$A$	Fläche
$A_{P,0}$	minimale Ausbeute im Temperaturverlauf
$A_P$	Ausbeute eines Pyrolyseproduktes
$c_P$	spezifische Wärmekapazität
$d_i$	Innendurchmesser
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{P,i}$	Elementverteilung auf die Pyrolyseprodukte (relative Werte in %)
$e_{P,i}$	Elementverteilung auf die Pyrolyseprodukte (Absolutwerte in kg Element/kg Einsatzstoff)
$h$	Höhe
$H_O$	Brennwert
$H_U$	Heizwert
$k_0$	Frequenzfaktor
$k_1, k_2$	Anstieg der Tangente im Wendepunkt der Ausbeutekurve $A_P = f(T_{Pyro})$ in der 1. bzw. 2. Stufe
$L$	Länge
$m$	Masse
$m/m_0$	Masseverlust (aktuelle Masse bezogen auf die Startmasse/Einwaage)
$n$	Reaktionsordnung bzw. Stoffmenge bzw. Versuchsanzahl
$p$	Druck
$p_S$	Dampfdruck
$Q_{chem;P,i}$	chemisch gebundene Energie im Pyrolyseprodukt P (Relative Werte in %)
$q_{chem;P,i}$	chemisch gebundene Energie im Pyrolyseprodukt P (Absolutwerte in kJ/kg Einsatzstoff)
$Q_3$	Masseverteilung der Partikelgrößenklassen
$r_S$	Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman
Rest1	100 – Extr – suLIG – Holo-C
$s$	Wandstärke
$s_{MFC}$	Sollwert am MFC-Steuergerät
$S_{BET}$	spezifische innere Oberfläche bestimmt mittels Stickstoffadsorption und Auswertung nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller

T	Temperatur
t	Zeit
$T_{W,1}$ , $T_{W,2}$	Temperatur im Wendepunkt der Ausbeutekurve $A_P = f(T_{Pyro})$ in der 1. bzw. 2. Stufe
U	Umfang
V	Volumen
VarK	Variationskoeffizient
X	Verhältnis zwischen Ausbeute der 1. Stufe und Ausbeutedifferenz $\Delta A_P$
x	Masseanteil
$x_{10}$	Partikeldurchmesser bei dem 10 Ma.-% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind
$x_{50}$	Partikeldurchmesser bei dem 50 Ma.-% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind
$x_{90}$	Partikeldurchmesser bei dem 90 Ma.-% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind
$x_{C,min}$	repräsentativer Partikeldurchmesser basierend auf der kleinsten aller maximalen Sehnen eines Partikels

## Indizes

0	Normzustand, $p_0=1,01325$ bar, $T_0=273,15$ K
A	Asche
a	außen
Ar	Argon
ar	aromatisch
C	Kohlenstoff
$C_{fix}$	fixer Kohlenstoff
chem	chemisch
$CO_2,A$	Karbonat- $CO_2$ aus der Asche der Einsatzstoffe
$d_p$	Porendurchmesser
ES	Einsatzstoff
F	Fluid
FB	Flüchtige Bestandteile
Fl	Sperrflüssigkeit bei der volumetrischen Gasmengenbestimmung
Gas	Pyrolysegas
ges	gesamt
H	Wasserstoff
i	innen

---

i	laufender Index der Zahlen 1 bis n
j	laufender Index für die Pyrolysegaskomponenten (u. a. H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> )
KB	Kondensatauffangbehälter
Koks	Koks
Kond	Kondensat, gesamt
max	maximal
min	minimal
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
P	laufender Index für die Pyrolyseprodukte (Koks, Gas, Teer/Öl, Zersetzungswasser, Gas)
QW	Quarzwolle
R	Reaktor
red	reduziert
RO	Rohrofen
RO,1	Beginn T-konstante Zone im Rohrofen
RO,2	Ende T-konstante Zone im Rohrofen
RO,i	Rohrofen, innen
S	Feststoff bzw. solid
S <sub>A</sub>	Ascheschwefel
S <sub>t</sub>	Gesamtschwefel
sch	Schüttung
Soll,RO	Sollwert, Rohrofen
SR	Spülgasrohr
T/Ö	Teer/Öl (organischer Anteil im Kondensat)
TE	Thermoelement
U	Umgebungszustand bei der volumetrischen Gasmengenbestimmung
VK	Verschlusskappe
ZW	Zersetzungswasser

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Teilstruktur der Cellulosekette mit Cellobioseeinheit . . . . .	7
2.2	Monomere der Hemicellulosen . . . . .	8
2.3	Primärstruktur eines Xyloglucans . . . . .	9
2.4	Ligninprecursoren . . . . .	11
2.5	Vereinfachtes Strukturmodell eines Weichholzlignins . . . . .	11
2.6	Masseverlustkurven von Holz, Lignin, Cellulose und Xylan . . . . .	22
2.7	Reaktionswege beim Abbau von Hemicellulose, Cellulose und Lignin . . . .	23
2.8	Übersicht zu Einflussgrößen auf den Biomassepyrolyseprozess . . . . .	26
3.1	Schematischer Überblick zur Vorgehensweise bei der Stoffgruppenbestimmung	55
3.2	Schematische Darstellung der Laborfestbettpyrolyseanlage (MLPA) . . . .	57
3.3	Dimensionierung des Reaktors für die Biomassepyrolyse . . . . .	59
3.4	Schematische Darstellung der Kondensatfalle . . . . .	60
3.5	Schematische Darstellung des Gasauffang- und -probenahmesystems . . . .	61
3.6	Schematische Darstellung der endgültigen apparatetechnischen Konfiguration der Laborfestbettpyrolyseanlage (LPA) . . . . .	64
3.7	Übersicht zu Aufbereitung und Analyse der Pyrolyseprodukte . . . . .	68
4.1	H/C-Atomverhältnis und Heizwert der Einsatzstoffe in Abhängigkeit vom O/C-Atomverhältnis . . . . .	77
4.2	Gehalte der anorganischen Hauptelemente . . . . .	78
4.3	Gesamtgehalte an katalytisch aktiven Elementen . . . . .	79
4.4	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Stoffgruppen (Extr, exBM, Holo-C, $\alpha$ -C, suLIG) am Beispiel eines Vertreters jeder Biomassekategorie . . . . .	80
4.5	Schematische Darstellung zur Aufteilung der Stoffgruppen in Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren . . . . .	83
4.6	Vergleich der $\alpha$ -Cellulose- und Glucan-Gehalte für die verschiedenen Einsatzstoffe . . . . .	85
5.1	Verteilung des Massebilanzfehlers bei den Pyrolyseversuchen . . . . .	90
5.2	Verteilung des Fehlers in der Elementebilanz nach Bilanzvariante BV2a . .	91
5.3	Vergleich des Temperaturverlaufs der Koksausbeute zwischen TG-DSC und Festbettreaktor . . . . .	94
5.4	Schematische Darstellung des radialen Temperaturprofils in der Schüttung	96
5.5	Lichtmikroskopische Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Feststoffe (SRH-FI, WS-P1) . . . . .	96
5.6	Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeuten von SRH-FI und WS-P1	97
5.7	Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten der Gaskomponenten von SRH-FI und WS-P1 . . . . .	99



5.8	Einfluss der Temperatur auf die O/C- und H/C-Atomverhältnisse der Pyrolyseprodukte von SRH-FI und WS-P1 . . . . .	100
5.9	Einfluss der Temperatur auf spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen der Kokse von WS-P3 . . . . .	102
5.10	Schematische Darstellung der zweifachen Boltzmannfunktion zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten . . . . .	104
5.11	Vergleich der experimentell bestimmten Produktausbeuten mit den über die nichtlineare Regression berechneten Werten für SRH-FI und WS-P1 . . . . .	105
5.12	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	107
5.13	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die H <sub>2</sub> -, CH <sub>4</sub> -, CO- und CO <sub>2</sub> -Ausbeuten von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	107
5.14	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf spezifische Oberfläche und Porenvolumen der Kokse von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	108
5.15	Einfluss der Feststoffverweilzeit auf Produktausbeuten und die Immediatanalyse des Kokes von SRH-FI . . . . .	110
5.16	Einfluss der Feststoffverweilzeit auf die Gasspeziesausbeuten von SRH-FI . . . . .	111
5.17	Einfluss der Partikelgröße auf die Produktausbeuten und die Elementaranalyse des Kokes SRH-FI bei 500 °C . . . . .	112
5.18	Einfluss der Partikelgröße auf die Gasspeziesausbeuten und die Teer/Öl-Elementaranalyse von SRH-FI bei 500 °C . . . . .	112
5.19	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Feststoffe aus der Pyrolyse von FSZ, A-LIG und XY bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen . . . . .	113
5.20	Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeuten bei der Pyrolyse der Biopolymere . . . . .	114
5.21	Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten der Hauptgaskomponenten der Biopolymere . . . . .	117
5.22	Einfluss der Temperatur auf die Kokseigenschaften der Biopolymere . . . . .	118
5.23	Dreiecksdiagramme für die Produktausbeuten – Einfluss von Temperatur . . . . .	120
5.24	Dreiecksdiagramme für die Produktausbeuten – Einfluss von Temperatur und Biomasseart . . . . .	122
5.25	Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung (C, H, O) der Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	124
5.26	Dreiecksdiagramme für die temperaturabhängigen Pyrolysegaszusammensetzungen aller Einsatzstoffe und der Biopolymere . . . . .	126
5.27	Dreiecksdiagramme für die Immediatanalyse der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Kokse aus den Biomassen und den Biopolymeren . . . . .	127

5.28	Dreiecksdiagramm für die Elementarzusammensetzung der Teere/Öle . . .	129
6.1	Matrix-Streudiagramm für die Korrelation zwischen FB, O/C und Glu mit den Produktausbeuten bei 500 °C . . . . .	136
6.2	REM-Aufnahmen der Kokse aus GRS und SRH-BU bei 750 °C . . . . .	147
6.3	Vorgehensweise bei der Identifizierung geeigneter Regressionsmodelle zur mathematischen Beschreibung von Produktausbeuten und -eigenschaften .	156
6.4	$\bar{R}^2$ und $MSE$ in Abhängigkeit von der Koeffizientenanzahl des Regressionsmodells für die Koksenausbeute bei 500 °C . . . . .	157
6.5	Paritäts- und Resdiuendiagramm für die best-Fit-Modelle zur Beschreibung der Koksenausbeute bei 500 °C . . . . .	160
6.6	Box-Whisker-Plots für die experimentell bestimmten Produktausbeuten bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C . . . . .	161
6.7	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und über Gl. (6.6) bzw. Gl. (6.7) berechneten Werte für die Kondensatausbeute bei 500 °C . . . .	164
6.8	Paritäts- und Residuendiagramm für das best-Fit-Modell und ein Zwei-Variablen-Modell der Kondensatausbeute bei 500 °C . . . . .	164
6.9	Paritäts- und Residuendiagramm für die best-Fit-Modelle der Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C . . . . .	166
6.10	Paritäts- und Residuendiagramm für die Zersetzungswasserausbeute bei 600 °C nach Gl. (6.10) . . . . .	168
6.11	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Werte für die Gasausbeute der Biomassen bei 500 °C sowie absolute Residuen . . . . .	169
6.12	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Werte für den Wasserstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C . . . . .	171
6.13	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Werte für den Stickstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C . . . . .	172
6.14	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Werte für den Sauerstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C . . . . .	172
7.1	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Ausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester . . . . .	175
7.2	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Produkteigenschaften bei der Pyrolyse von Apfeltrester bei 600 °C . . . . .	178
7.3	Validierung der Regressionsmodelle mit Literaturdaten am Beispiel der Koksenausbeute bei 500 °C nach Gl. F.4 . . . . .	180
A.1	Vorschlag für die Struktur eines Weizenstrohlignins . . . . .	208
B.1	Temperaturprofil des Rohrofens . . . . .	215
B.2	Querschnitt des Reaktors und Reaktorabmessungen . . . . .	216

B.3	Einfluss der Vorwärmtemperatur des Rohrofens auf Produkt- und Gasspe- ziesausbeuten bei der Pyrolyse von SRH-FI . . . . .	219
B.4	Gasweg durch das Kondensationssystem ins Gas auffangsystem im Versuchs- betrieb und während der Abkühlphase bis 200 °C . . . . .	223
B.5	Gasweg durch das Kondensationssystem ins Gas auffangsystem während der Abkühlphase bei $T \leq 200$ °C . . . . .	223
B.6	Schematische Darstellung des Festbettreaktors mit Biomasseschüttung und Quarzwolleschicht zur Verdeutlichung der Verweilzeitbetrachtungen . . . . .	225
B.7	Einfluss von Lückenvolumen und Volumenstrom auf die Gasverweilzeit . . . . .	227
B.8	Temperaturabhängigkeit der Gesamtschwefel- und Alkaliengehalte im Fest- stoff bei der Pyrolyse . . . . .	235
C.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Holzartige Biomassen . . . . .	254
C.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Halmgutartige Biomassen (1) . . . . .	255
C.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Halmgutartige Biomassen (2) . . . . .	255
C.4	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Ölpflanzen und Silagen . . . . .	256
C.5	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Torf und Verarbeitungsrückstände . . . . .	256
C.6	Gehalte der Stoffgruppen in den Biomassen für beide Bestimmungswege . . . . .	262
C.7	Vergleich des Holocellulosegehaltes mit dem Gehalt an Polysacchariden . . . . .	262
C.8	Vergleich des Hemicellulosegehaltes mit der Summe an Xylan, Arabinan, Galactan, Mannan und Rhamnan . . . . .	263
C.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einsatzstoffe (1) . . . . .	265
C.10	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einsatzstoffe (2) . . . . .	266
C.11	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einsatzstoffe (3) . . . . .	267
C.12	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einsatzstoffe (4) . . . . .	268
C.13	Lichtmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Biomassen <2 mm . . . . .	269
D.1	Bilanzbeispiel für BV1 anhand des Versuchs LPA-500-2276-4 . . . . .	272
D.2	Bilanzbeispiel für BV2a anhand des Versuchs LPA-500-2276-4 . . . . .	273
D.3	Bilanzbeispiel für BV2b anhand des Versuchs LPA-500-2276-4 . . . . .	274
D.4	Bilanzbeispiel für BV3 anhand des Versuchs LPA-500-2276-4 . . . . .	275
D.5	Einfluss der Temperatur auf die Koks zusammensetzung von SRH-FI und WS-P1 . . . . .	285

D.6	Einfluss der Temperatur auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung von SRH-FI und WS-P1 . . . . .	285
D.7	Einfluss der Temperatur auf Produktbrennwerte von SRH-FI und WS-P1 . . . . .	286
D.8	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf Immediat- und Elementaranalyse der Koks von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	301
D.9	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Ausbeute gasförmiger C <sub>2+</sub> -Kohlenwasserstoffen bei der Pyrolyse von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	302
D.10	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Teer/Öl-Elementaranalyse von SRH-FI und WS-P1 bei 500 °C . . . . .	302
D.11	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten verschiedener Einsatzstoffe bei 500 °C bzw. 600 °C . . . . .	303
D.12	Einfluss der Feststoffverweilzeit bei 380 und 550 °C für SRH-FI auf die Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute . . . . .	303
D.13	Einfluss der Feststoffverweilzeit für SRH-FI auf die Elementaranalyse von Koks und Teer bei 380 und 550 °C . . . . .	304
D.14	Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung von Koks und Gas . . . . .	307
D.15	Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung der Pyrolyseprodukte . . . . .	309
D.16	Dreiecksdiagramme für die Pyrolysegaszusammensetzung . . . . .	310
D.17	Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung des Teer/Öl . . . . .	311
D.18	Strukturformeln von Teer/Öl-Bestandteilen aus der Pyrolyse von Biomasse . . . . .	312
D.19	Strukturformeln von sekundären Pflanzenstoffen und Carbonsäuren . . . . .	313
E.1	Zusammenhang zwischen Koks- und CO <sub>2</sub> -Ausbeute bei 300 und 400 °C . . . . .	347
F.1	Paritäts- und Residuendiagramm für die best-Fit-Modelle für $A_{Koks}^{500^{\circ}C}$ . . . . .	348
F.2	Ausbeuten für Koks und Kondensat, gesamt in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Biomassen . . . . .	350
F.3	Ausbeuten für Gas und Teer/Öl in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Biomassen . . . . .	352
F.4	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der berechneten Werte für die Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C . . . . .	353
F.5	Residuendiagramme für die 1-Variablenmodelle mit $x_{kat}$ und Glu für die Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C . . . . .	353
F.6	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der mit den Ein-Variablen-Modellen berechneten Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C . . . . .	353
F.7	Gegenüberstellung der experimentellen bestimmten und der berechneten Werte für die Zersetzungswasserausbeute bei 600 °C . . . . .	354

G.1	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Koks- und Kondensat- tausbeuten von Apfeltrester . . . . .	361
G.2	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Teer/Öl- und Zerset- zungswasserausbeuten von Apfeltrester . . . . .	362
G.3	Temperaturhängigkeit der Produktausbeuten von Apfeltrester . . . . .	362

## Tabellenverzeichnis

2.1	Wertebereiche aus der Literatur für die Immediat- und Elementaranalyse verschiedener Biomassegruppen . . . . .	4
2.2	Elementarzusammensetzung, Asche- und Flüchtigengehalt von Cellulose, Hemicellulosen und Ligninen, zusammengestellt aus der Literatur . . . . .	6
2.3	Stoffgruppenzusammensetzung für verschieden Biomassekategorien . . . . .	13
2.4	Übersicht zu apparativen Möglichkeiten und daraus erzielbare Erkenntnisse für die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens . . . . .	17
2.5	Übersicht zu Apparaturen und Untersuchungen für die Biomassepyrolyse .	19
2.6	Bewertung von Reaktoren für die Untersuchung der Biomassepyrolyse . .	21
2.7	Ausgewählte Regressionsgleichungen für Ausbeuten und Produkteigenschaften sowie deren Datengrundlage . . . . .	41
3.1	Übersicht zu Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Rohstoffe (1) . .	49
3.2	Übersicht zu Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Rohstoffe (2) . .	50
3.3	Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung brennstofftechnischer Parameter der verwendeten Einsatzstoffe . . . . .	51
3.4	Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung chemisch-struktureller und physikalischer Parameter der verwendeten Einsatzstoffe . . . . .	52
3.5	Probleme und Optimierungsmaßnahmen an der Festbettpyrolyseanlage . .	63
3.6	Wesentliche Betriebsparameter für die Laborfestbettpyrolyseanlage . . . .	65
4.1	Wertebereiche für die Immediatanalyse sowie Brenn- und Heizwerte der verwendeten Einsatzstoffe . . . . .	75
4.2	Wertebereiche für die Elementarzusammensetzung der verwendeten Einsatzstoffe . . . . .	76
4.3	Wertebereiche für die Gehalte der Stoffgruppen in den verschiedenen Biomassekategorien . . . . .	81
4.4	Wertebereiche für die Gehalte an Polysacchariden in den verschiedenen Biomassekategorien . . . . .	81
4.5	Wertebereiche für Roh- und Reindichte, Porosität, Porenvolumen sowie Makro- und Mikroporenanteil nach Biomassegruppe . . . . .	86
5.1	Übersicht zur Temperaturverschiebung zwischen TG-DSC und Festbett .	95
5.2	Bedingungen für die Parameter der Regressionsgleichung $A_{P,i}=f(T_{Pyro})$ . .	104
5.3	Parameter der Regressionsgleichungen $A=f(T_{Pyro})$ für SRH-FI und WS-P1	105
5.4	Einfluss steigender Aufheizraten auf die Produktausbeuten von TO-F . . .	109
5.5	Beitrag der Biopolymere zu den Ausbeuten und zur Teer/Öl-Qualität . .	119
5.6	Beitrag der Biopolymere zu den Gasspeziesausbeuten und zur Koksstruktur	119
6.1	Übersicht zu den für die Korrelationen verwendeten Rohstoffparametern .	135

6.2	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und Produktausbeuten bei 500 °C . . . . .	137
6.3	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und Produktausbeuten bei 500 °C . . . . .	138
6.4	Einflussfaktoren auf die Produktausbeuten mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten . . . . .	139
6.5	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Gasspeziesausbeuten bei 500 °C . . . . .	140
6.6	Einflussfaktoren auf die Gasspeziesausbeuten mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten . . . . .	142
6.7	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation rohstofflicher Parameter mit der Elementarzusammensetzung der Kokse bei 500 °C . . .	144
6.8	Einflussfaktoren auf die Kokszusammensetzung mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten . . . .	145
6.9	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation rohstofflicher Parameter mit $PV_{\text{mikro}}$ , $S_{\text{BET}}$ und $\rho_{\text{rein}}$ der Kokse bei 500 und 700 °C . .	146
6.10	Einflussfaktoren auf die Kokseigenschaften mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten . . . . .	148
6.11	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation rohstofflicher Parameter mit der Elementarzusammensetzung der Teere/Öle bei 500 °C .	150
6.12	Einflussfaktoren auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich (400–700 °C) auftreten . . .	151
6.13	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten sowie der Energieeinbindung in den Produkten . . . . .	152
6.14	Einflussfaktoren auf Produktheizwerte und Energieeinbindung mit $r_S$ bzw. $\rho \geq  0,5 $ , die im gesamten Temperaturbereich (400–700 °C) auftreten . . .	153
6.15	Rohstoffparameter für die Auswahl des multiplen Regressionsmodells zur Beschreibung der Koksausbeute bei 500 °C . . . . .	157
6.16	Rangfolge der Modelle für $A_{\text{Koks}}$ (500 °C) mit den besten Gütekriterien .	158
6.17	Koeffizienten $x_i$ und Gütekriterien für verschiedene Regressionsmodelle zur Beschreibung der Koksausbeute bei 500 °C . . . . .	159
6.18	MAE, MAPE sowie $\hat{\epsilon}_{\min}$ und $\hat{\epsilon}_{\max}$ der best-Fit-Modelle für die Koksausbeute bei 400, 500, 600 und 700 °C . . . . .	162
6.19	Übersicht zu Produkteigenschaften, bei denen eine mathematische Beschreibung auf Grundlage von Rohstoffparametern möglich war . . . . .	170
A.1	Quellenangaben zu Tab. 2.5, S. 19 . . . . .	209

A.2	Übersicht zu Netzwerkpyrolysemodellen für Biomasse . . . . .	210
B.1	Bedingungen für die thermogravimetrischen Untersuchungen . . . . .	211
B.2	Anzuwendende Analysenmethoden für die entstehenden flüssigen und festen Pyrolyseprodukte sowie die dafür notwendigen Produktmengen . . . . .	214
B.3	Länge der temperaturkonstanten Zone des Rohrofens sowie Mittelwert der Temperatur bei Inbetriebnahme und nach verschiedenen Reparaturen . . .	215
B.4	Versuchsplan zur Temperaturvariation . . . . .	217
B.5	Versuchsplan zur Variation der Aufheizrate . . . . .	218
B.6	Versuchsplan zur Temperaturvariation für entmineralisierte Biomassen . .	218
B.7	Einfluss der Vorwärmtemperatur des Rohrofens auf Produktausbeuten und -zusammensetzung bei der Pyrolyse von SRH-FI . . . . .	220
B.8	Verwendete GC-Säulen und Trägergase im Micro-GC . . . . .	224
B.9	Gasverweilzeit im Reaktor in Abhängigkeit vom Lückenvolumen der Bio- masseschüttung . . . . .	228
B.10	Gasverweilzeit im Reaktor unter Berücksichtigung des frei werdenden Vo- lumenstroms an flüchtigen Bestandteilen . . . . .	229
B.11	Molmasse, Dichte und Brennwert der Gasspezies . . . . .	230
B.12	Berechneter CO <sub>2</sub> -Anteil aus in den Einsatzstoffen enthaltenen Carbonaten	234
C.1	Immediatanalyse, Brenn- und Heizwert der verwendeten Einsatzstoffe (1)	239
C.2	Immediatanalyse, Brenn- und Heizwert der verwendeten Einsatzstoffe (2)	240
C.3	Elementaranalyse der verwendeten Einsatzstoffe (1) . . . . .	241
C.4	Elementaranalyse der verwendeten Einsatzstoffe (2) . . . . .	242
C.5	Oxidgehalte in den 550 °C Aschen – Röntgenfluoreszenzanalyse (1) . . . .	243
C.6	Oxidgehalte in den 550 °C Aschen – Röntgenfluoreszenzanalyse (2) . . . .	244
C.7	Elementgehalte in den verwendeten Biomassen (1) . . . . .	245
C.8	Elementgehalte in den verwendeten Biomassen (2) . . . . .	246
C.9	Mineralphasen und deren Anteile in den Aschen (550 °C) – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf . . . . .	247
C.10	Mineralphasen und deren Anteile in den Aschen (550 °C) – Halmgutartige Biomasse, Ölplanzen . . . . .	248
C.11	Mineralphasen und deren Anteile in den Aschen (550 °C) – Silagen, Ver- arbeitungsrückstände . . . . .	249
C.12	Ascheschmelzverhalten der verwendeten Einsatzstoffe unter oxidierenden Bedingungen (1) . . . . .	250
C.13	Ascheschmelzverhalten der verwendeten Einsatzstoffe unter oxidierenden Bedingungen (2) . . . . .	251



C.14	Ascheschmelzverhalten der verwendeten Einsatzstoffe unter reduzierenden Bedingungen (1) . . . . .	252
C.15	Ascheschmelzverhalten der verwendeten Einsatzstoffe unter reduzierenden Bedingungen (2) . . . . .	253
C.16	Analytisch ermittelte Gehalte an säureunlöslichem Lignin und Korrektur um säureunlöslichen Anteil der anorganischen Bestandteile . . . . .	257
C.17	Stoffgruppenzusammensetzung (wf) der verschiedenen Biomassen . . . . .	258
C.18	Gehalte (wf) an Polysacchariden in den verschiedenen Biomassen . . . . .	259
C.19	Stoffgruppenzusammensetzung (waf) der verschiedenen Biomassen . . . . .	260
C.20	Gehalte (waf) an Polysacchariden in den verschiedenen Biomassen . . . . .	261
C.21	Dichte, Porosität und Porenvolumen der verwendeten Einsatzstoffe (1) . . . . .	264
C.22	Kenngößen der Partikelgrößenverteilung und Sphärizitäten (1) . . . . .	270
C.23	Kenngößen der Partikelgrößenverteilung und Sphärizitäten (2) . . . . .	271
D.1	Differenz zwischen Edukt und Produkten in den Elementebilanzen nach BV1 für die Pyrolyseversuche zur Temperaturvariation mit SRH-FI . . . . .	276
D.2	Fehler in den Elementebilanzen (nach BV1) für die Pyrolyseversuche zur Temperaturvariation mit WS-P1 . . . . .	277
D.3	Ausbeuten , Bilanzfehler und Elementarzusammensetzung für Koks und Pyrolysegas bei den Versuchen zur Temperaturvariation SRH-FI . . . . .	278
D.4	Vergleich der Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen für BV1, BV2b und BV3 bei den Pyrolyseversuchen zur Temperaturvariation mit SRH-FI . . . . .	279
D.5	Ausbeuten, Bilanzfehler und Elementarzusammensetzung für Koks und Pyrolysegas bei den Versuchen zur Temperaturvariation mit WS-P1 . . . . .	280
D.6	Vergleich der Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen für BV1, BV2b und BV3 bei den Pyrolyseversuchen zur Temperaturvariation mit WS-P1 . . . . .	281
D.7	Produktausbeuten, Gaszusammensetzung und Gasdichte sowie prozentuale Standardabweichung für die Wiederholungsversuche . . . . .	282
D.8	Wiederholbarkeit von Zusammensetzung, Energieinhalt und $q_{\text{chem}}$ der Pyrolyseprodukte . . . . .	283
D.9	Temperaturen und Aufheizraten für die Versuche mit SRH-FI und TO-P bei Schnellaufheizung . . . . .	284
D.10	Produktausbeuten und Zusammensetzung des Kokes in Abhängigkeit von der Temperatur für WS-P1 bei Schnellaufheizung . . . . .	287
D.11	Elementarzusammensetzung, O/C- und H/C-Atomverhältnis des Pyrolysegases und des Teer/Öl sowie Pyrolysegasdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für WS-P1 bei Schnellaufheizung . . . . .	288

D.12	Gaszusammensetzung und -speziesausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur für WS-P1 mit Schnellaufheizung . . . . .	289
D.13	Brenn- und Heizwerte der Pyrolyseprodukte, Energieverteilung und Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur für WS-P1 bei Schnellaufheizung . . . . .	290
D.14	Dichte, Porenvolumen und spezifische Oberfläche des Koks aus WS-P3 bei verschiedenen Temperaturen und Schnellaufheizung . . . . .	291
D.15	Produktausbeuten und Zusammensetzung des Koks in Abhängigkeit von der Temperatur für SRH-FI bei Schnellaufheizung . . . . .	292
D.16	Elementarzusammensetzung, O/C- und H/C-Atomverhältnis des Pyrolysegases und des Teer/Öl sowie Pyrolysegasdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für SRH-FI bei Schnellaufheizung . . . . .	293
D.17	Gaszusammensetzung und -speziesausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur für SRH-FI mit Schnellaufheizung . . . . .	294
D.18	Brenn- und Heizwerte der Pyrolyseprodukte, Energieverteilung und Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in Abhängigkeit für SRH-FI bei Schnellaufheizung . . . . .	295
D.19	Dichte, Porenvolumen und spezifische Oberfläche des Koks aus SRH-FI bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	296
D.20	Parameter der Regressionsgleichungen $A_{\text{Koks}}=f(T_{\text{Pyro}})$ im Temperaturbereich von 200 und 750 °C . . . . .	297
D.21	Parameter der Regressionsgleichungen $A_{\text{Gas}}=f(T_{\text{Pyro}})$ im Temperaturbereich von 200 und 750 °C . . . . .	298
D.22	Parameter der Regressionsgleichungen $A_{\text{Kond}}=f(T_{\text{Pyro}})$ im Temperaturbereich von 200 und 750 °C . . . . .	299
D.23	Parameter der Regressionsgleichungen $A_{\text{T/Ö}}=f(T_{\text{Pyro}})$ im Temperaturbereich von 200 und 750 °C . . . . .	300
D.24	Produktausbeuten der Biopolymere in Abhängigkeit von der Temperatur .	305
D.25	Wertebereiche der normierten Teer/Öl-Elementarzusammensetzung für 250 bis 800 °C für die Biomassegruppen und die Biopolymere . . . . .	306
D.26	Chemische Verbindungen in Biomassepyrolyseölen nach Substanzklassen und deren molare Zusammensetzung . . . . .	308
D.27	Sekundäre Pflanzenstoffe, Gerbstoffe sowie weitere chemische Verbindungen und deren molare Zusammensetzung . . . . .	309
E.1	Summenstatistiken der für die Korrelation berücksichtigten rohstofflichen Parameter . . . . .	315
E.2	Summenstatistiken für die Ausbeuten (Koks, Gas, Kond, Teer/Öl, ZW) .	316

E.3	Summenstatistiken für die Gasausbeuten ( $H_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ ) . . . . .	317
E.4	Summenstatistiken für die Gasausbeuten (Kohlenwasserstoffe) . . . . .	318
E.5	Summenstatistiken für die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung . . . . .	319
E.6	Summenstatistiken für die Koks zusammensetzung (FB, $C_{fix}$ , H/C, O/C) .	320
E.7	Summenstatistiken für die Koks zusammensetzung (C, H, N, S, O) . . . . .	321
E.8	Summenstatistiken für die Koksadsorptionskenngrößen ( $\rho_{rho}$ , $\rho_{rein}$ , $PV_{ges}$ , $PV_{makro}$ , $PV_{mikro}$ , $X_{makro}$ , $X_{mikro}$ , $S_{BET}$ ) . . . . .	322
E.9	Summenstatistiken für die Produktheizwerte und die Energieinbindung . .	323
E.10	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Koks- und Gasausbeute bei 300 bis 700 °C	324
E.11	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Kondensat-, Teer/Öl- und Zersetzungswas- serausbeute bei 300 bis 700 °C . . . . .	325
E.12	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und den Produktausbeuten bei 300 bis 700 °C . . .	326
E.13	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der CO- bzw. $CO_2$ -Ausbeuten an und bei 300 bis 700 °C . . . . .	327
E.14	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und den Ausbeuten an $H_2$ , $CH_4$ und weiteren Koh- lenwasserstoffen bei 300 bis 700 °C . . . . .	328
E.15	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstoff- lichen Parametern und den Ausbeuten an $H_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ und weiteren Kohlenwasserstoffen bei 300 bis 700 °C . . . . .	329
E.16	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C	330
E.17	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C	331
E.18	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C	332
E.19	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C	333
E.20	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen roh- stofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Dichte, Porosität, spe- zifische Oberfläche) bei 300 bis 700 °C . . . . .	334

E.21	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Porenvolumen, Porenradienverteilung) bei 300 bis 700 °C . . . . .	335
E.22	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche) bei 300 bis 700 °C . . . . .	336
E.23	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Porenvolumen, Porenradienverteilung) bei 300 bis 700 °C . . . . .	337
E.24	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C . . . . .	338
E.25	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C . . . . .	339
E.26	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C . . . . .	340
E.27	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C . . . . .	341
E.28	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C . . . . .	342
E.29	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten bei 300 bis 700 °C . . . . .	343
E.30	Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Energieeinbindung in den Produkten sowie der Reaktionsenthalpie bei 300 bis 700 °C . . . . .	344
E.31	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten bei 300 bis 700 °C . . . . .	345
E.32	Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq  0,5 $ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Energieeinbindung in den Produkten sowie der Reaktionsenthalpie bei 300 bis 700 °C . . . . .	346
F.1	Gütekriterien alternativer Modelle für $A_{Koks}$ bei 400 bis 700 °C . . . . .	349
F.2	Gütekriterien nichtlinearer Modelle für $A_{Koks}$ mit einer Variable bei 400 bis 700 °C . . . . .	349

F.3	Gütekriterien und Koeffizienten der best-Fit-Regressionsmodelle für $A_{\text{Kond}}$ bei 400, 500, 600 und 700 °C . . . . .	350
F.4	Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer Regressionsmodelle für $A_{\text{Kond}}$ bei 500 °C . . . . .	351
F.5	Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer Regressionsmodelle für $A_{\text{Kond}}$ bei 400 und 700 °C . . . . .	351
F.6	Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer und nichtlinearer Regressionsmodelle für $A_{\text{Teer/Öl}}$ bei 400 und 700 °C . . . . .	352
F.7	Gütekriterien der Modelle für $A_{\text{ZW}}$ bei 400 bis 700 °C . . . . .	354
F.8	Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Koks- und Gasausbeute bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen . . . . .	355
F.9	Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Kondensat-, Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen . . . . .	356
F.10	Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung verschiedener Teer/Öl-Eigenschaften (1) . . . . .	358
F.11	Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung verschiedener Teer/Öl-Eigenschaften (2) . . . . .	359
F.12	Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung der verschiedener Kokseigenschaften . . . . .	360
G.1	Für verschiedene Temperaturen nach Gl. 5.10 berechnete Produktausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester . . . . .	361
G.2	Experimentelle und berechnete Werte sowie Abweichungen für die Produktausbeuten nach den in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Modellen . . . . .	363
G.3	Validierungsergebnisse für ausgewählte Teer/Öl-Eigenschaften am Beispiel des Apfeltresters . . . . .	363
G.4	Validierungsergebnisse zur Teer/Öl-Elementarzusammensetzung am Beispiel des Apfeltresters . . . . .	364
G.5	Validierungsergebnisse zur Kokszusammensetzung und die Energieeinbindung im Koks am Beispiel des Apfeltresters . . . . .	365
G.6	Validierungsergebnisse für die Koksausbeute bei 500 °C nach Gl. F.4 . . . .	366

# 1 Einleitung und Zielstellung

Die thermochemische Konversion durch Pyrolyse ist ein Schlüsselprozess für die stoffliche und energetische Nutzung von Biomasse. Unter Pyrolyse wird dabei die thermische Zersetzung von Energieträgern verstanden, bei der es ohne Beteiligung eines externen Reaktionspartners zu deren Aufspaltung in flüchtige Bestandteile und einem kohlenstoffreichen festen Rückstand kommt. Einerseits spielt die Pyrolyse eine wesentliche Rolle als Teilschritt von Verbrennungs- und Vergasungsprozessen. Andererseits können durch Pyrolyseverfahren höherwertige Produkte erzeugt werden. Zu diesen Anwendungen gehören:

- die Kokserzeugung zur Bereitstellung von Holzkohle als Brennstoff, von Ausgangsmaterial für Kohlenstoffadsorbentien oder von Reduktionskoks,
- die Gewinnung von Flüssigprodukten zur energetischen Nutzung in Heizkesseln oder stationären Dieselmotoren bzw. zur stofflichen Nutzung für die Herstellung von Essigsäure, Raucharomen, Leimharzen u. a. Spezialchemikalien sowie
- die thermochemische Brennstoffaufbereitung für die Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Biomasse als Energieträger.

Für die Dimensionierung und den Betrieb von Anlagen zur thermochemischen Biomassekonversion sind detaillierte Kenntnisse zu den bei der Pyrolyse ablaufenden Vorgängen und den sich bildenden Produkten notwendig. Dabei ergeben sich, je nach Applikation, verschiedene Zielgrößen für die Bewertung des Pyrolyseprozesses und damit verschiedene Fragestellungen z. B. hinsichtlich der Maximierung von Ausbeuten, der Verbesserung von Produktqualitäten oder der Deckung des Wärmebedarfs. Die Haupteinflussgrößen auf die Produktausbeute und -qualität bei der Biomassepyrolyse stellen die Rohstoffeigenschaften und die Temperatur dar. Weiterhin beeinflussen aber auch die Aufheizgeschwindigkeit sowie die Gas- und Feststoffverweilzeit die Ausbeuten und insbesondere die Produktqualitäten.

Bisherige Arbeiten zur Biomassepyrolyse beschäftigen sich überwiegend mit verschiedenen Teilaspekten, die sich im Wesentlichen in die folgenden drei Gruppen einteilen lassen:

- experimentelle Untersuchungen einer oder mehrerer Biomassen hinsichtlich der Koks- und/oder Teerausbeute einschließlich der Analyse des jeweiligen Produktes u. a. in [LE BRECH ET AL. \(2016\)](#), [RONSSE ET AL. \(2013\)](#) und [LI ET AL. \(2007\)](#)
- experimentelle Untersuchung eines oder weniger Einsatzstoffe hinsichtlich Produktverteilung und ggf. umfangreiche Produktanalytik als Auslegungsgrundlage für ein bestimmtes Reaktorsystem z. B. in [KORNMEYER \(2009\)](#)
- Auswertung literaturbasierter Datensätze für die Entwicklung von Pyrolysemodellen, wobei eine Vergleichbarkeit der Daten aufgrund unterschiedlicher und fehlender Angaben zu den genauen Reaktionsbedingungen schwierig ist und tlw. nur unvollständige Datensätze vorliegen, z. B. in [SAJDAK ET AL. \(2013\)](#).

Letztendlich besteht das übergeordnete Ziel in der Bereitstellung eines übertragbaren, mathematischen Modells zur Beschreibung der Biomassepyrolyse (WHITE ET AL., 2011; MÜLLER-HAGEDORN & BOCKHORN, 2007). Nach ANTAL JR. & VÁRHEGYI (1995) bildet die Auswertung von Experimenten mit Hilfe statistischer Methoden einen vielversprechenden Ansatz.

Für eine ganzheitliche Beschreibung der Pyrolyse von Biomassen werden konsistente Stoffdatensätze bei vergleichbaren Prozessbedingungen benötigt, die sowohl Informationen zu den rohstofflichen Parametern (u. a. Gehalte an Stoffgruppen und anorganischen Elementen) als auch zu Produktausbeuten und -eigenschaften für verschiedene Biomassen liefern. Diese Daten bilden die Grundlage zur Aufstellung geschlossener Masse- und Energiebilanzen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit rohstofflichen und verfahrenstechnischen Einflussfaktoren bei der Biomassepyrolyse. Das Ziel besteht darin, Korrelationen zwischen rohstofflichen bzw. verfahrenstechnischen Parametern und den Produktausbeuten bzw. -eigenschaften aufzuzeigen, die Haupteinflussgrößen zu selektieren und möglichst breit anwendbare Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeiten abzuleiten. Dabei werden die folgenden Zielgrößen definiert und im Zusammenhang betrachtet:

- Produktausbeuten (Koks, Gas, Teer/Öl, Zersetzungswasser),
- elementare Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte und Gasspezies,
- Brennwert/Heizwert der Pyrolyseprodukte,
- Energieeinbindung in den Produkten und Reaktionsenthalpie sowie
- spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung der Kokse.

Für die Ermittlung der erforderlichen Stoff- und Prozessdaten ist eine experimentelle Untersuchungsmethodik erforderlich, die eine vollständige Erfassung und Rückgewinnung aller Pyrolyseprodukte für nachfolgende Analysen erlaubt, gleichzeitig eine breite Variabilität an Prozessparametern ermöglicht und den Einfluss von sekundären Reaktionen der Teerspaltung minimiert. Die Entwicklung dieser Methodik ist ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Untersucht werden lignocellulosische Biomassen, die in Deutschland anbaufähig sind bzw. als Nebenprodukt anfallen, sowie die Biopolymere Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Als Referenzbrennstoffe dienen Fichte als Vertreter der holzartigen Biomassen und Weizenstroh als Beispiel für halmgutartige Biomassen. Auf Basis der Pyrolyseversuche bei verschiedenen Prozessbedingungen werden konsistente Bilanzdatensätze erstellt, mit denen mechanistisch begründete Zusammenhänge zwischen Rohstoffeigenschaften und Verfahrensparametern einerseits und den definierten Zielgrößen andererseits ermittelt werden können. Hierfür werden statistische Auswertemethoden (Korrelation, multiple Regression) angewendet.

Im Ergebnis sollen Zusammenhänge in Form von Gebrauchsgleichungen zur Verfügung stehen, die es erlauben, Abschätzungen zu den Produktausbeuten und -qualitäten in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen und den Einsatzstoffeigenschaften zu treffen.

## 2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Zusammensetzung und Struktur der Biomassen eingegangen, da ein grundlegendes Verständnis dazu für die ablaufenden Pyrolysemechanismen sowie die darauf wirkenden Einflussfaktoren notwendig ist. Neben einer kurzen Zusammenfassung der Reaktionsabläufe bei der Pyrolyse von Biomasse werden die wichtigsten rohstofflichen und verfahrenstechnischen Einflussfaktoren auf Produktverteilung- und -eigenschaften diskutiert. Als Grundlage für die Konzeption der Bilanzapparatur erfolgt eine Betrachtung der verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Biomassepyrolyse. Für die labor- und kleintechnischen Anlagen werden anhand des Reaktorprinzips verschiedene in der Literatur beschriebene Apparaturen miteinander verglichen und deren Vor- und Nachteile herausgearbeitet. Den Abschluss der Literaturrecherche bildet eine Übersicht zu bestehenden Möglichkeiten für die mathematische Beschreibung des Pyrolyseverhaltens von Biomassen und deren Limitierungen, wobei der Schwerpunkt auf die vorhandenen empirischen Ansätze (Korrelationen, Regression) gelegt wird.

### 2.1 Zusammensetzung und Struktur von Lignocellulosen

Der chemisch-strukturelle Aufbau von Biomassen erfolgt durch eine Vielzahl von Verbindungen. Die mengenmäßig dominierenden Makromoleküle stellen Polysaccharide (Cellulose CEL, Hemicellulose HC) und Lignin (LIG) dar. Weiterhin sind verschiedene akzessorische Bestandteile, u. a. Wachse, Harze, Proteine, Fette, Öle, Mono-, Di- und Oligosaccharide, anorganische Verbindungen und Wasser, zwischen den Makromolekülen eingelagert bzw. über chemische Bindungen mit diesen verknüpft sind. Die verschiedenen Stoffgruppen kommen in den Biomassen abhängig von Art, Alter und Pflanzenteil in variablen Anteilen vor. Der chemisch-strukturelle Aufbau und die Verteilung der Biopolymere in Verbindung mit den akzessorischen Bestandteilen bestimmt die Eigenschaften der Biomassen und damit maßgeblich deren thermochemisches Konversionsverhalten. In diesem Kapitel wird auf wesentliche chemisch-strukturelle Merkmale der Biopolymere und die Variabilität der Element- und Stoffgruppenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Biomasseart bzw. den Pflanzenteilen eingegangen.

Biomassen lassen sich nach ihrer Art, ihrer Herkunft, ihren hauptsächlichen Handelsformen und ihren Eigenschaften kategorisieren. Nach [DIN EN ISO 17225-1 \(2014\)](#) wird in holzartige, halmgutartige, aquatische Biomasse, Biomasse aus Früchten sowie definierte oder undefinierte Mischungen aus den verschiedenen Gruppen unterschieden. Innerhalb dieser Gruppen erfolgt die weitere Klassifizierung anhand der Herkunft in naturbelassene Biomasse bzw. in Nebenprodukte und Rückstände z. B. aus der Forst- oder Landwirtschaft, der Nahrungsmittelindustrie, dem verarbeitenden Gewerbe oder der Landschaftspflege. Den einzelnen Gruppen lassen



sich ähnliche Merkmale und Eigenschaften zuordnen, wobei trotzdem eine gewisse Variabilität zwischen den verschiedenen Biomassearten einer Gruppe sowie zwischen unterschiedlichen Pflanzenteilen (z. B. Kernholz, Splintholz, Stängel, Samen/Früchte) besteht.

### 2.1.1 Allgemeine chemische Zusammensetzung

Biomassen setzen sich aus den Hauptelementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sowie variablen Anteilen an Stickstoff, Schwefel und anorganischen Bestandteilen zusammen. Die Elementarzusammensetzung wird bei nativen Biomassen durch Anteile und Struktur der Stoffgruppen (Biomasseart), den klimatischen Bedingungen, der Bodenbeschaffenheit und der Düngung beeinflusst (HARTMANN ET AL., 2000). Bei Verarbeitungsrückständen kommen als weitere Faktoren die Prozessstufen hinzu. Aufgrund der Vielfalt an verschiedenen Biomassen und biogenen Reststoffen ergibt sich eine große Bandbreite an möglichen Zusammensetzungen (VASSILEV ET AL., 2010). Diese soll anhand der Variationsbreite der **Immediat- und Elementaranalysen** verschiedener Gruppen in Tab. 2.1 verdeutlicht werden.

**Tab. 2.1:** Wertebereiche für die Immediat- und Elementaranalyse verschiedener Biomassegruppen, zusammengestellt aus VASSILEV ET AL. (2010), KALTSCHMITT ET AL. (2009), SUTCU (2007) und ARPIAINEN & LAPPI (1989)

	Holzartige Biomasse	Halmgutartige Biomasse*	Ganzpflanzen/ Getreide	Verarbeitungs- rückstände**	Torf
<i>Immediatanalyse in Ma.-%</i>					
Wasser	4,7–62,9	4,5–42,0	k. A.	4,4–47,9	k.A.
A (wf)	0,1–16,5	0,9–23,1	2,0–4,6	1,4–18,0	3,9–18,8
FB (wf)	69,5–86,3	61,7–81,6	77,6–85,2	59,3–85,5	61,2–70,1
C <sub>fix</sub> (wf)	12,3–26,3	13,7–19,5	10,2–18,3	12,4–37,9	20,0–28,5
<i>Elementaranalyse in Ma.-% (waf)</i>					
C	48,1–57,0	45,2–52,0	44,4–63,4	42,2–58,4	54,1–60,9
H	5,4–10,2	5,1–6,9	6,1–7,5	3,2–9,2	5,4–6,2
N	0,10–0,70	0,30–2,80	1,13–4,13	0,10–3,40	1,50–2,55
S	0,01–0,42	0,04–0,29	0,10–0,19	0,01–0,60	0,20–0,86
O	32,0–45,4	40,1–47,0	24,9–47,4	34,2–49,0	30,9–37,2
Anzahl	33	32	7	25	4

\* Energiegräser, Stroh, Landschaftspflegematerial, Straßengrasschnitt; \*\* aus Lebensmittelindustrie

Der Wassergehalt von Biomassen variiert nach Art, Erntezeitpunkt und Aufbereitungsstatus. Besonders hohe Werte finden sich bei frisch geschlagenem Holz, frisch geernteten Ganzpflanzen oder Gärresten. Charakteristisch für Biomassen sind deren hohe Gehalte an flüchtigen Bestandteilen und der entsprechend geringe Anteil an fixem Kohlenstoff. Folglich bleibt bei

der Pyrolyse, abhängig vom Aschegehalt, eine vergleichsweise geringe Menge an Koks zurück. Verschiedene Abfälle oder Reststoffe können deutlich niedrigere Fluchtigengehalte aufweisen. Neben dem teilweisen biologischen Abbau flüchtiger Bestandteile, z. B. bei Silagen oder Gärresten, liegt die Ursache auch in den mitunter sehr hohen Aschegehalten bei Verarbeitungsrückständen (z. B. Gärresten) und Abfallbiomassen (z. B. Straßengrasschnitt).

Bei den nativen Biomassen treten hohe Gehalte an anorganischen Bestandteilen bei Reisstroh und -spelzen und in der Rinde von Bäumen auf. Halmgutartige Biomassen und Fruchtrückstände weisen hinsichtlich des Aschegehaltes eine deutlich höhere natürliche Schwankungsbreite verglichen mit naturbelassenen Hölzern auf, welche sich durch sehr niedrige Werte auszeichnen (TAO ET AL., 2012b).

Nach TAO ET AL. (2012b) und VASSILEV ET AL. (2010) spielt insbesondere der Aschegehalt für die Einordnung der Biomasseeigenschaften eine bedeutende Rolle, da seine Schwankungsbreite verglichen mit jener der Hauptelemente (C, H, O) deutlich höher ist.

Hohe Sauerstoff- und Wasserstoff- sowie niedrige Kohlenstoffgehalte sind, verglichen mit fossilen Brennstoffen, weitere Charakteristika der Biomasse. Besonders hohe Wasserstoffgehalte finden sich aufgrund der enthaltenen Extraktstoffe mit aliphatischem Charakter in den Rinden einiger Holzarten, sowie in Getreide und Ölpflanzen aufgrund von Proteinen und Ölen. Proteine und Aminosäuren sind auch die Ursache für sehr hohe Stickstoffgehalte in Früchten (z. B. Ölsaaten, Getreide), jüngeren Pflanzenteilen (Blätter, Stängel) sowie Ganzpflanzen.

**Schwefel** kommt in naturbelassener Biomasse nur in sehr geringen Anteilen vor. Einige Nutzpflanzen, welche explizit mit Sulfaten gedüngt werden (z. B. Raps), bzw. Verarbeitungsrückstände wie Gärreste können deutlich höhere Gehalte aufweisen.

Die Variationsbreite in der Elementarzusammensetzung der Biomassen lässt sich auf die enthaltenen Stoffgruppen zurückführen. VASSILEV ET AL. (2010) stellten eine positive Korrelation zwischen dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffgehalt bei Biomassen fest und führten diese auf die enthaltenen **Stoffgruppen** (CEL, HC, LIG, Extraktstoffe) zurück (VASSILEV ET AL., 2012). Tab. 2.2 zeigt die Variationsbereiche für Elementarzusammensetzung, Fluchtigen- und Aschegehalt von Cellulose, Xylan (Hemicellulose) und Ligninen aus verschiedenen Aufschlussverfahren. Darüber hinaus sind die stöchiometrischen Zusammensetzungen von Arabinogalactan (Hemicellulose) und Cellulose angegeben.

**Cellulose, Hemicellulosen und Pektine** ähneln sich in ihren Elementarzusammensetzungen und führen in den Biomassen zu den niedrigen Kohlenstoff- und hohen Sauerstoffgehalten. Höhere Kohlenstoffgehalte in Biomassen deuten hingegen auf größere Anteile an Lignin hin. Die Elementarzusammensetzungen der Stoffgruppen bedingen sich aus deren Struktur, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird. Die Ursache der Schwankungsbreite in der Zusammensetzung bei Xylan resultiert aus der Verwendung verschiedener Biomassen für

**Tab. 2.2:** Elementarzusammensetzung, Asche- und Flüchtigengehalt von Cellulose, Hemicellulosen und Ligninen, zusammengestellt aus verschiedenen Quellen<sup>a</sup>

	CMC <sup>1</sup> $\alpha$ -Cellulose	Cellulose (C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>n</sub>	Xylan <sup>2</sup>	Arabinogalactan C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>14</sub>	Pektin <sup>3</sup>	Lignin <sup>4</sup>
<i>Angaben in Ma.-% (wf)</i>						
A	0,0–0,3	–	4,1–10,1	–	1,0	0,2–16,9
FB	94,1–94,8	–	71,1–75,3	–	k.A.	–
<i>Elementarzusammensetzung in Ma.-% (waf)</i>						
C	41,8–44,5	44,4	40,8–46,7	48,0	41,9	54,3–66,5
H	5,6–6,6	6,2	5,4–7,2	7,2	7,3	2,7–7,3
N	0,1–0,3	–	0,0–0,3	–	0,5	0,3–0,9
S	0,1–0,3	–	0,0–0,3	–	k. A.	0,03–1,9
O*	49,3–51,2	49,4	41,0–52,0	44,8	49,3	24,1–39,4

<sup>a</sup> MA ET AL. (2016), HANSEN (2015), RUTKOWSKI (2011), NOWAKOWSKI ET AL. (2010), CAGNON ET AL. (2009), COUHERT ET AL. (2009b), COUHERT ET AL. (2009a), SHEN ET AL. (2009), SHARMA ET AL. (2004), SHARMA ET AL. (2001), CABALLERO ET AL. (1997), JULIEN ET AL. (1991), NUNN ET AL. (1985), ANTAL JR. (1983)

<sup>1</sup> Cellulose, mikrokristallin; <sup>2</sup> aus Haferspelzen, Buche, Birke; <sup>3</sup> aus Zitronenschale; <sup>4</sup> aus Weizenstroh, Hart-, Weichholz; verschiedene Aufschlussverfahren: Kraft, Organosolv, Milled Wood Lignin (MWL), saure Hydrolyse;

\* Differenzbildung

dessen Herstellung.

Bei den **Ligninen** spielt neben der Biomasseart auch die Aufschlussmethode eine wesentliche Rolle für dessen Zusammensetzung. Unterschiede zu den nativen Ligninen (C ↓, O ↑) lassen sich durch Restgehalte an Polysacchariden, welche abhängig von der Aufschlussart variieren, erklären. HANSEN (2015) gibt Gesamtligningehalte zwischen 92–94 Ma.-% für Organosolv-Lignin und 71 Ma.-% für Hydrolyselignin an. Zudem sind insbesondere bei Lignin aus der sauren Hydrolyse und aus dem KRAFT-Aufschluss Reste der Aufschlusschemikalien enthalten, die sowohl den Asche- als auch den Schwefelgehalt erhöhen. Die von FREUDENBERG & NEISH (1968) postulierten Strukturen von Buchen-, Fichten- und Graslignin ergeben die folgende Elementarzusammensetzung: C 62,6–81,8 Ma.-%, H 5,9–8,1 Ma.-% und O 10,1–31,5 Ma.-%, und unterscheiden sich somit von den in Tab. 2.2 aufgeführten Angaben für die Prozesslignine.

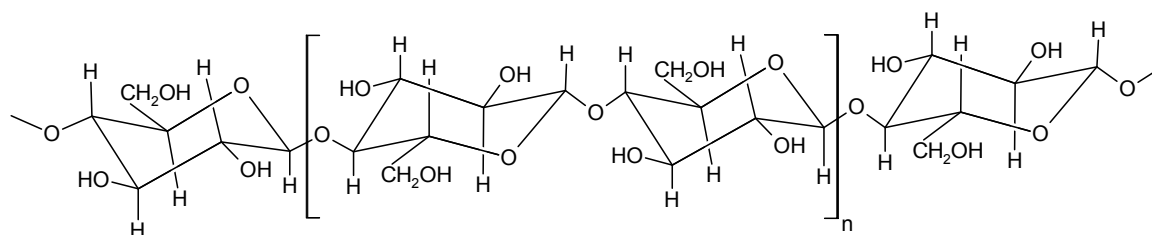
### 2.1.2 Struktureller Aufbau

Die Zellwände höherer Landpflanzen sind mehrschichtig aufgebaut und bestehen aus Primär-, Sekundär- und Tertiärwand. Mehrere Zellwände sind über die Mittellamelle miteinander verbunden. Die einzelnen Schichten zeichnen sich durch unterschiedliche Anteile der Biopolymere aus. Die Mittellamelle stellt eine amorphe Matrix dar, die im Wesentlichen aus Hemicellulose und Pektinen besteht. Während der Verholzung wird hier zunehmend Lignin eingelagert.

Die an die Mittellamelle angeschlossene Primärwand besitzt ebenfalls einen hohen Anteil an amorphen Strukturen (Hemicellulose, Pektine, Lignin), wobei Cellulosefibrillen in Streuungstextur eingelagert sind. Die mehrschichtig aufgebaute Sekundärwand stellt den dicksten Teil der pflanzlichen Zellwände dar und kann Cellulosegehalte von bis zu 94 Ma.-% aufweisen. Die sehr dünne Tertiärwand besteht aus Hemicellulose, Pektinen sowie einem größeren Ligninanteil und grenzt die Zellwand gegenüber dem Lumen ab. [EK ET AL., 2009](#), [GLAZER & NIKAIIDO, 1995](#)

### Cellulose (CEL)

Cellulose, als Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände, stellt die am häufigsten vorkommende organische Verbindung auf der Erde dar. Ihre Grundbausteine bilden D-Glucopyranose-Einheiten, welche über  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Zwei D-Glucopyranose-Einheiten bilden zunächst die Cellobiose (s. Abb. 2.1), welche die wiederkehrende Struktureinheit in der Cellulose darstellt.



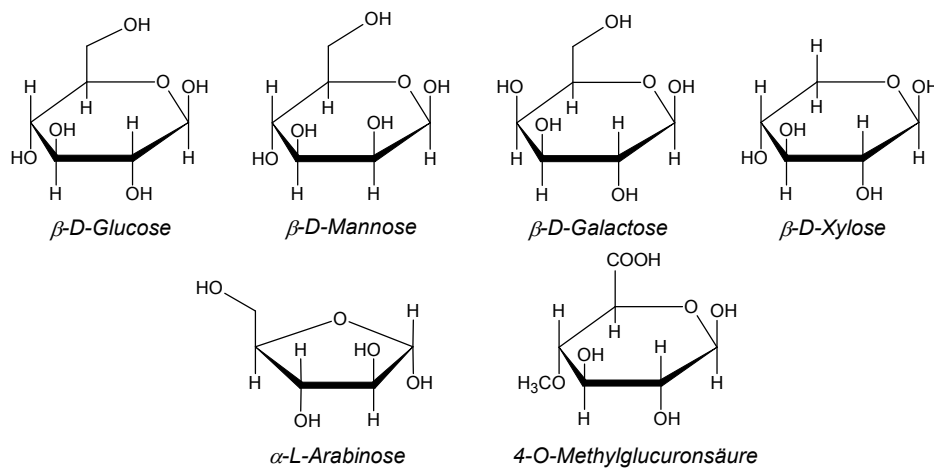
**Abb. 2.1:** Teilstruktur der Cellulosekette (Sesselkonformation) mit Cellobioseeinheit nach [ROWELL ET AL. \(2005\)](#)

Native Cellulosen in Hölzern weisen mittlere Polymerisationsgrade zwischen 9.000 und 15.000 auf, wobei ein mittlerer Polymerisationsgrad von 10.000 einer Kettenlänge von etwa 5  $\mu\text{m}$  entspricht ([ROWELL ET AL., 2005](#)). Aufeinanderfolgende D-Glucopyranose-Moleküle sind um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Stabilisierung des Cellulosemoleküls erfolgt durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxylgruppe und dem Ringsauerstoff. Die Verbindung der Celluloseketten in den Zellwänden der Pflanzen (Fibrillenstruktur) erfolgt ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den freien aus der Kette herausragenden Hydroxylgruppen. Innerhalb der Fibrillenstruktur finden sich kristalline Bereiche (bis zu 65 %, hoher Ordnungsgrad), aber auch amorphe Bereiche (niedriger Ordnungsgrad) ([ROWELL ET AL., 2005](#)).

### Hemicellulose (HC)

Die Hemicellulosen (auch Polyosen) bilden das zweite Polysaccharid der pflanzlichen Zellwände und kommen eng verknüpft mit den Cellulosefibrillen vor. Ihr Anteil kann in ein-

und mehrjährigen Pflanzen bis zu 50 % betragen (EBRINGEROVÁ ET AL., 2005). Sie weisen eine hohe Variabilität innerhalb einer und zwischen den verschiedenen Biomassen auf. Ihre Grundbausteine sind Hexosen (D-Mannose, D-Glucose, D-Galactose, L-Rhamnose), Pentosen (D-Xylose, L-Arabinose) sowie Uronsäuren (D-Glucuronsäure) (s. Abb. 2.2). Der Polymerisationsgrad der Hemicellulosen liegt bei Werten bis 200 und somit deutlich niedriger als bei Cellulose (ROWELL ET AL., 2005; GLAZER & NIKAIDO, 1995). Sie stellen verzweigte Polysaccharide dar, welche entweder aus einem Monomer (z. B. Xylane) oder aus verschiedenen Monomeren (z. B. Glucomannane) zusammengesetzt sind. Die Verknüpfung der Monomere erfolgt über glycosidische Bindungen verschiedenen Typs (ROWELL ET AL., 2005). Zudem treten häufig acetylierte oder methylierte Kettenenden auf (EBRINGEROVÁ ET AL., 2005; ROWELL ET AL., 2005).

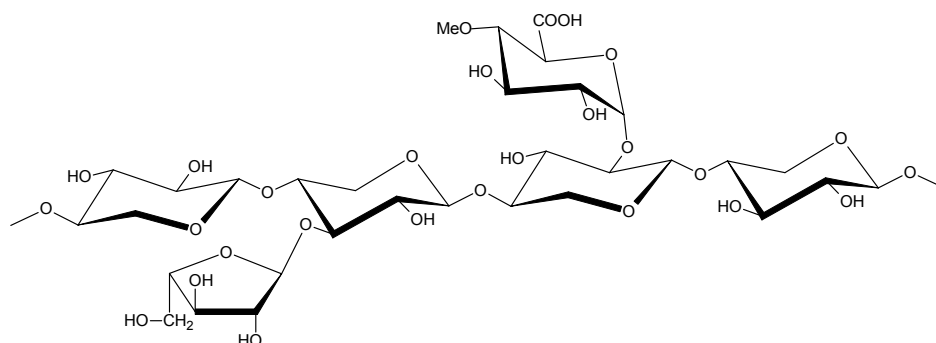


**Abb. 2.2:** Monomere der Hemicellulosen nach ROWELL ET AL. (2005)

Die Hemicellulosen können anhand ihres dominierenden Monomers in vier Klassen eingeteilt werden, die sich in den Seitenketten, der Verteilung und Anordnung der Monomere, sowie der Art und der Verteilung der glycosidischen Bindungen unterscheiden (EBRINGEROVÁ ET AL., 2005): Xyloglucane stellen die am häufigsten in den Zellwänden von Harthölzern und halmgutartigen Biomassen vorkommende Hemicellulose dar. Harthölzer weisen Anteile von 15–30 % an Xyloglucanen (ROWELL ET AL., 2005) mit einem höheren Acetylierungsgrad auf (FENGEL & WEGENER, 2003, SHAFIZADEH, 1982). Mannane hingegen kommen in großen Anteilen (20–25 %) in Weichhölzern vor (FENGEL & WEGENER, 2003). Im Stützgewebe von Halmgütern und Getreide können Xylane bis zu 50 % ausmachen, während  $\beta$ -Glucane insbesondere in den Früchten von Getreidepflanzen zu finden sind (EBRINGEROVÁ ET AL., 2005).

Abb. 2.3 zeigt beispielhaft die Primärstruktur eines Arabinoglucuronoxylans, welches in beträchtlichen Anteilen in Nadelhölzern zu finden ist und die dominierende Hemicellulosekomponente im Stützgewebe von Gräsern, Getreide bzw. Getreidestroh darstellt (EBRINGEROVÁ

ET AL., 2005). Differenzierte Ausführungen zu Struktur und Eigenschaften der Hemicellulosegruppen finden sich in EBRINGEROVÁ ET AL. (2005) und FENGEL & WEGENER (2003).



**Abb. 2.3:** Primärstruktur von L-Arabinose-4-O-Methyl-D-Glucuron-D-Xylan nach EBRINGEROVÁ ET AL. (2005)

Hemicellulosen wirken in der Zellwand als Kittsubstanz zwischen Cellulose und Lignin. Sie weisen aufgrund ihrer verzweigten und amorphen Struktur sowie dem hohen Anteil an funktionellen Gruppen eine geringere chemische und thermische Beständigkeit verglichen mit der Cellulose auf.

### Pektine (Pek)

Pektine sind eine Gruppe komplexer Heteropolysaccharide, die überwiegend in der Primärwand (bis zu 35 %, s. RÖMPP, 2016) und der Mittellamelle der pflanzlichen Zellwände vorkommen. Den Grundbaustein stellt die  $\alpha$ -D-Galacturonsäure dar, die i. d. R. über  $\alpha$ -1,4-glykosidische Bindungen zu Poly- $\alpha$ -1,4-Galacturonsäure verknüpft ist (ROWELL ET AL., 2005). Die Polygalacturonsäureketten können periodisch durch die Einlagerung von L-Rhamnose oder D-Xylose als Mono- oder Disaccharide unterbrochen sein (CAFFALL & MOHNEN, 2009; EK ET AL., 2009). Rhamnose kommt teilweise in acetylierter Form vor oder ist durch Seitenketten (Arabinose, Galctose) substituiert (EK ET AL., 2009). Die genaue Struktur der Pektine ist aufgrund ihrer Vielfalt und Unregelmäßigkeit nicht vollständig aufgeklärt (EK ET AL., 2009).

Die Quervernetzung der Ketten kann neben glykosidischen Bindungen über (Hetero-)Strukturen wie Boratester oder durch Komplexbildung der Carboxylgruppen mit Calcium erfolgen, wie sie z. B. bei krautigen Pflanzen auftritt (CAFFALL & MOHNEN, 2009; EK ET AL., 2009). Pektine können kovalente Bindungen zu Hemicellulose, Proteinen oder Lignin bilden (CAFFALL & MOHNEN, 2009). Pektine kommen insbesondere in festeren Pflanzenbestandteilen wie Stängeln, Blättern und Fruchtschalen vor. Hohe Gehalte weisen Citrusschalen (30–50 %) und Apfeltrester (15 %) auf (RÖMPP, 2016). Im Holz finden sich weniger als 1 Ma.-% (FENGEL & WEGENER, 2003). Die Pektine werden bei der Stoffgruppenbestimmung nicht separat, sondern als Teil der Hemicellulosen erfasst.

## Lignin (LIG)

Lignin ist nach der Cellulose das am zweithäufigsten vorkommende pflanzliche Polymer. Es wird während der Lignifizierung zuerst in der Mittellamelle gebildet, breitet sich dann in andere Zellwandschichten aus und wird schließlich zwischen den Cellulosefibrillen eingelagert.

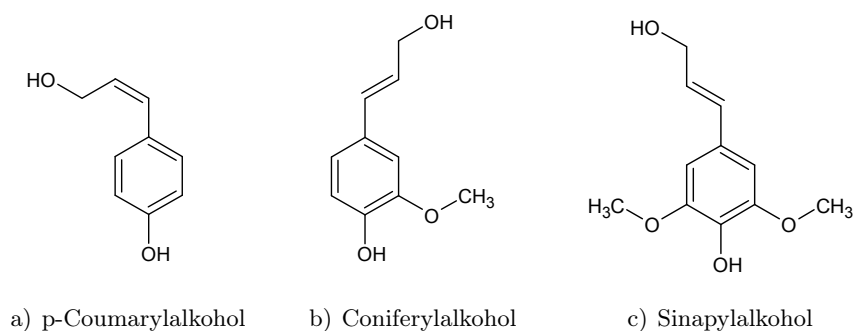
Die aromatischen Grundbausteine des dreidimensionalen, vernetzten Makromoleküls, stellen die Phenylpropaneinheiten dar. Die charakteristischen funktionellen Gruppen am aromatischen Ring sind, neben den phenolischen Hydroxylgruppen, die Methoxygruppen, deren Gehalt bei den Weichhölzern mit 15–16 % etwas niedriger liegt als bei den Harthölzern mit 21 % (ROWELL ET AL., 2005). Die Ligninstrukturen unterscheiden sich zwischen den Holzarten zum einen in ihren Grundbausteinen (Guaiacyl, Syringyl, p-Hydroxybenzyl), in der Substitutionsposition der Propanseitenkette ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - Stellung) und der Bindungsart (Etherbrücken, C–C-Bindungen) (ROWELL ET AL., 2005). Unterschiede in den Ligninstrukturen treten zudem innerhalb einer Pflanze in den unterschiedlichen Zellwänden auf.

Die Prekursoren für die Ligninbiosynthese sind p-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol (s. Abb. 2.4). Während Coniferylalkohol die wichtigste Vorstufe für die Bildung von Weichholzlignin (sog. Guaiacyl- bzw. G-Lignin) darstellt, sind an der Biosynthese von Hartholzlignin (sog. Guaiacyl-Syringyl- bzw. GS-Lignin) sowohl Coniferyl- als auch Sinapylalkohol beteiligt (ADLER, 1977, ROWELL ET AL., 2005). p-Coumarylalkohol stellt die Vorstufe für die p-Hydroxyphenyl-Einheiten (H-Einheiten) im Lignin dar und spielt für die Bildung beider Lignine eine untergeordnete Rolle. Während Hartholzlignine etwa zu gleichen Anteilen aus Guaiacyl- und Syringyl-Einheiten bestehen, dominieren bei den Weichholzligninen die Guaiacyl-Einheiten und es finden sich höhere Anteile an H-Einheiten (GLAZER & NIKAI-DO, 1995). Lignine von halmgutartigen Pflanzen können als GHS-Lignin bezeichnet werden (FENGEL & WEGENER, 2003), da alle drei Struktureinheiten in hohen Anteilen zu finden sind, wobei auch hier die Guaiacyl-Einheit dominiert. Weizenstrohlignin zeichnet sich nach SUN ET AL. (1997) dadurch aus, dass die Anzahl der  $\beta$ -Aryl-Ether-Bindungen geringer ist und direkte Verknüpfungen zwischen den Arabinoseseitenketten des Xylans und dem Lignin existieren (s. Abb. A.1 im Anhang A).

FREUDENBERG & NEISH (1968) schlussfolgern für sog. Milled-Wood-Lignine (MWL) aus Hartholz, Weichholz und Halmgut folgende Summenformeln:

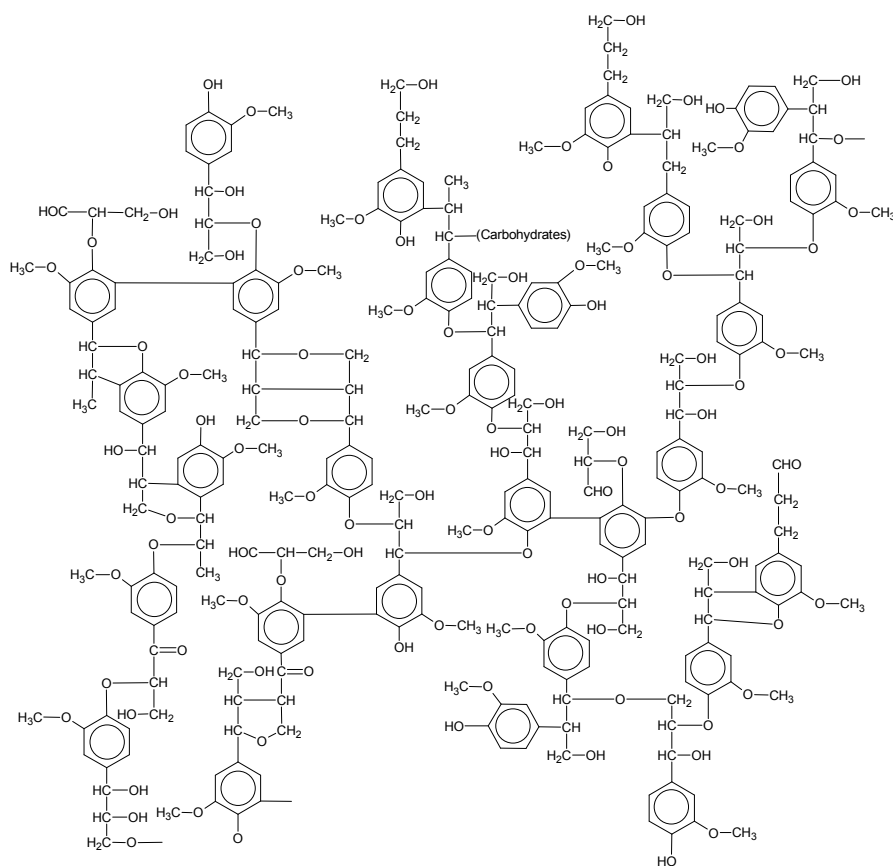
- Buche:  $\text{C}_9\text{H}_{6,43}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,53}(\text{OCH}_3)_{1,39}$
- Fichte:  $\text{C}_9\text{H}_{9,08}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{0,92}$
- Gras:  $\text{C}_9\text{H}_{7,22}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,41}(\text{OCH}_3)_{0,84}$

Diese zeigen u. a. die verringerte Anzahl an Methoxygruppen im Halmgutlignin, was auf den erhöhten Anteil an H-Einheiten zurückgeführt werden kann (FREUDENBERG & NEISH, 1968) sowie höhere Gehalte an Methoxygruppen in Hartholzligninen.



**Abb. 2.4:** Ligninprecursoren nach [ADLER \(1977\)](#)

Die Ligninstruktur ist aufgrund der Komplexität und des unterschiedlichen Aufbaus in Abhängigkeit von der Biomasse nicht abschließend aufgeklärt. Es existieren lediglich verschiedene Modellvorstellungen, wie [Abb. 2.5](#) am Beispiel von Weichholzlignin zeigt.



**Abb. 2.5:** Vereinfachtes Strukturmodell eines Weichholzlignins nach [GLAZER & NIKAIKO \(1995\)](#)



### Akzessorische Bestandteile

Unter akzessorischen Bestandteilen werden organische und anorganische (s. Abschnitt 2.1.3) Substanzen zusammengefasst, welche zwischen den Biopolymeren (LIG, CEL, HC, Pek) eingelagert sind. Die organischen Verbindungen werden unter dem Begriff Extraktstoffe zusammengefasst. Sie bezeichnen die Inhaltsstoffe, welche sich durch Extraktion mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln aus der Grundsubstanz herauslösen lassen. Zu den Extraktstoffen zählen Bestandteile unterschiedlicher chemischer Substanzklassen, welche Fette, Fettsäuren, Alkohole, Phenole, Terpene, Wachse, Wachssäuren, Harze, Tannine, Lignane und Flavonoide umfassen. Auch wasserlösliche Kohlenhydrate und Proteine können zu den Extraktstoffen gezählt werden. Die Extraktstoffgehalte von Hölzern variieren in Abhängigkeit von der Holzart, den Wachstumsbedingungen, dem Alter, sowie dem Teil der Pflanze, wobei die Rinde besonders hohe Werte aufweist (ROWELL ET AL. (2005), EK ET AL., 2009). Weichhölzer weisen i. d. R. höhere Extraktstoffgehalte als Harthölzer auf (ROWELL ET AL., 2005).

### Stoffgruppenzusammensetzung

Für die Bestimmung der Stoffgruppenzusammensetzung von Biomassen existieren verschiedene **Extraktions- bzw. Aufschlussmethoden**, die nur teilweise standardisiert sind. Bestimmt werden u. a. der Holocellulosegehalt (CEL + HC) durch Ligninoxidation mit Chlordioxid (s. ROWELL ET AL., 2005), der Extraktstoffgehalt durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Ethanol, Aceton, Heiß-/Kaltwasser, Ethanol/Toluen o. ä.) und das sogenannte Klason- bzw. säureunlösliche Lignin (engl. AIL, Acid insoluble Lignin) durch saure Hydrolyse mit  $H_2SO_4$  (s. TAPPI T 222 OM-02, 2006; SLUITER ET AL., 2008). Ein Überblick zur Historie der Methodenentwicklung findet sich in SLUITER ET AL. (2010).

Da die ermittelten Gehalte in erheblichem Maß vom verwendeten Verfahren abhängen, wurde in der Forschergruppe um SLUITER und TEMPLETON die Entwicklung einer einheitlichen Methodik für verschiedene Biomassearten über eine Aufschlussmethode (2-stufige saure Hydrolyse) forciert. Dabei erfolgt eine gravimetrische Bestimmung des Feststoffes (AIL) und die Ermittlung der Gehalte an monomeren Zuckern in der Lösung mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. HPLC, high performance liquid chromatography); s. SLUITER ET AL. (2008). Bei hohen Gehalten an Asche bzw. wasserlöslichem Material (u. a. Salze, nicht strukturgebundene Zucker) empfehlen SLUITER ET AL. (2005) und TEMPLETON & EHRMANN, 1995 eine zweistufige Extraktion mit Heißwasser und Ethanol.

Neben dem AIL können Biomassen geringere Gehalte an säurelöslichem Lignin (engl. ASL, Acid soluble Lignin) enthalten. Der ASL-Gehalt wird durch UV-VIS-Spektroskopie an der Flüssigphase aus der sauren Hydrolyse bestimmt. TRUBETSKAYA ET AL. (2015) geben 1,6–1,7 und 6,5 Ma.-% (wf) für Holz bzw. Weizenstroh an. THAMMASOUK ET AL. (1997) ermittelten für Federschwingelgras, Rutenhirse und Maisernterückstände 1,7 bis 2,4 Ma.-% (wf).

Neben den unterschiedlichen Werten in Abhängigkeit von der verwendeten Methodik kommt hinzu, dass ein **vollständiger Bilanzschluss** aufgrund unbestimmbarer Anteile häufig nicht möglich ist. Die Gesamtsumme der bestimmbarer Komponenten mittels 2-stufiger Hydrolyse (AIL und monomere Zucker) schwankt beispielsweise bei [ANTAL ET AL. \(2000\)](#) für verschiedene Hölzer und Fruchtschalen zwischen 43,2–97,0 Ma.-% (wf). Die Analyse verschiedener Reststoffe wie Apfel- und Pflaumentrester sowie Olivensteinen durch [CAGNON ET AL. \(2009\)](#) ergab einen unbestimmbaren Anteil von 29–47 Ma.-%, der auf die Anwesenheit hoher Tannin-, Pigment- und Aschegehalte zurückgeführt wird. Auch [SLUITER ET AL. \(2008\)](#) weisen darauf hin, dass Aschegehalte > 10 Ma.-% zur Beeinflussung der Ergebnisse führen können und dass sowohl säureunlösliche Aschebestandteile als auch Proteine bei der AIL-Bestimmung zu berücksichtigen sind. Über eine Stickstoffbestimmung im Rückstand lässt sich der gravimetrisch bestimmte AIL-Wert korrigieren (s. [SLUITER ET AL., 2008](#)).

[VASSILEV ET AL. \(2012\)](#) stellten beim Vergleich von Stoffgruppenzusammensetzungen von 93 in der Literatur erwähnten Biomassen fest, dass die Werte für verschiedene Biomassegruppen zwar Ähnlichkeiten aufweisen, jedoch trotzdem eine gewisse Bandbreite an Werten auftritt (s. Tab. 2.3). Gründe sind dabei auch, jedoch nicht ausschließlich, in der erschwerten Vergleichbarkeit infolge fehlender Informationen zur Bestimmungsmethodik zu suchen.

**Tab. 2.3:** Stoffgruppenzusammensetzung (Anteile normiert auf 100 Ma.-%) für verschieden Biomassekategorien aus [VASSILEV ET AL. \(2012\)](#)

	Anzahl	Cellulose in Ma.-% (waf), extraktstofffrei	Hemicellulose	Lignin	Extraktstoffe in Ma.-% (wf)
Holz	19	42–66	7–33	10–36	1–10
Rinde	5	19–25	30–60	21–45	3–5
Blätter	4	22–30	43–51	19–30	3–5
Gräser	12	32–51	25–53	6–34	3–47
Stroh	9	29–55	23–34	15–35	4–22
Stengel	5	45–66	12–38	13–25	11–16
Schalen, Hülsen	10	25–57	19–36	16–50	2–13
Rückstände	13	27–88	13–55	0–44	10–87

Die Variation der Extraktstoffgehalte, auch innerhalb einiger Biomassegruppen, resultiert aus der Verwendung verschiedener Lösungsmittel für die Extraktion. Am häufigsten werden ein Alkohol/Toluen-Gemisch oder eine ein- bis zweistufige Extraktion mit Heißwasser und Ethanol verwendet. Auch [THAMMASOUK ET AL. \(1997\)](#) und [OUDENHOVEN ET AL. \(2015\)](#) stellten für Maiskolben und Rutenhirse bzw. Heu und Weizenstroh deutlich höhere Gehalte bei der Heißwasser- gegenüber der Ethanolextraktion fest. Bei Kiefernholz waren die Unterschiede

hingegen gering (OUDENHOVEN ET AL., 2015).

Schwankende Stoffgruppenzusammensetzungen treten nicht nur innerhalb der Biomassegruppen, sondern auch innerhalb einer Biomasse auf, wie die Untersuchungen von WHITE ET AL. (2011) belegen. Die Ursachen für die Unterschiede in den Gehalten der Biopolymere (LIG: 10,0–25,5; CEL: 30,1–50,4; HC 23,7–33,5; Extraktstoffe: 0,8–12,8 Ma.-% wf) liegen nach WHITE ET AL. (2011) in der unterschiedlichen Herkunft und Varietät der Bagasse.

### 2.1.3 Vorkommen und Einbindungsformen von anorganischen Bestandteilen

Die anorganischen Bestandteile weisen in den Biomassen abhängig von Art, Herkunft und Verarbeitungsgrad eine **hohe Variabilität** hinsichtlich des Gesamtgehaltes (s. Tab. 2.1, S. 4) und auch ihrer Zusammensetzung auf (VASSILEV ET AL., 2012). Die anorganischen Elemente kommen in der Regel in folgender, abnehmender Reihenfolge vor: Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn und Ti (VASSILEV ET AL., 2010). Die Arbeiten von TAO ET AL. (2012a), VASSILEV ET AL. (2010) und BRYERS (1996) geben einen zusammenfassenden Überblick über Aschezusammensetzungen für eine Vielzahl von verschiedenen holz- und halmgutartigen Biomassen, Pflanzenteilen, Ernte- und Verarbeitungsrückständen sowie Abfällen.

Nach TAO ET AL. (2012a) und VASSILEV ET AL. (2010) besteht ein enger Zusammenhang zwischen Biomasseart bzw. -unterart und der Aschezusammensetzung. So dominieren die Elemente Ca, Mg, P, K und S in den Aschen von holzartigen Biomassen, während bei Halmgütern Si und höhere Anteile an K, P, Mg und S auftreten (TAO ET AL., 2012a). Auch ROWELL ET AL. (2005) geben an, dass Calcium, Kalium und Magnesium im Holz ca. 80 Ma.-% der anorganischen Verbindungen ausmachen. BRYERS (1996) sehen in Kalium das zweithäufigste Element in Stroh und Gräsern.

Die Elementaufnahme bzw. der Elementgehalt der Pflanzen wird im Wesentlichen durch äußere Bedingungen, wozu u. a. Niederschläge, Düngung und Bodenart gehören, und die Pflanzenphysiologie bzw. die Kulturart selbst beeinflusst (vgl. TAO ET AL., 2012a; ROWELL ET AL., 2005; HARTMANN ET AL., 2000).

Anorganische Elemente können nach ZEVENHOVEN (2001) in folgenden Formen in der **Biomassestruktur eingebunden** sein:

- als wasserlösliche Salze, z. B. KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- als säurelösliche oder unlösliche Minerale, z. B. CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Calciumoxalat), SiO<sub>2</sub>, oder
- an die organische Matrix gebunden, wobei
  - ionische Bindungen von Metallionen wie K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>
  - und kovalente Bindungen von Nichtmetallen wie P und S vorkommen.

Weiterhin ist ein Fremdeintrag von Sanden (SiO<sub>2</sub>) oder Tonen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei der Ernte (ZEVENHOVEN, 2001; HARTMANN ET AL., 2000) bzw. von Metallen bei der Verarbeitung der

Biomasse möglich. Nach [BRYERS \(1996\)](#) sind höhere Aluminiumgehalte auf Verunreinigungen durch Staub, Bodenbestandteile o. ä. zurückzuführen.

**Silizium** lässt sich in der Biomasse in amorpher Form als  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder bei Fremdeintrag auch in kristalliner Form ( $\text{SiO}_2$ ) finden ([BRYERS, 1996](#), [WERKELIN ET AL., 2010](#)). Nach [WERKELIN ET AL. \(2010\)](#) werden das gesamte Chlor, etwa ein Drittel des Phosphor und ein Viertel des Schwefels in wasserlöslichen Kaliumsalzen eingebunden. [BRYERS \(1996\)](#) gibt an, dass Schwefel in Form von Sulfaten vorliegt. P, Si und B werden als anorganische Anionen oder als Säuren aufgenommen und können in dieser Form oder verestert mit den Hydroxylgruppen der organischen Substanz in den Zellwänden vorkommen ([KIRKBY, 2012](#); [HARTMANN ET AL., 2000](#); [BRYERS, 1996](#)).

**Alkalien (K, Na) und Erdalkalien (Ca, Mg)** sowie Mn und Cl werden in Ionenform von der Pflanze aufgenommen ([KIRKBY, 2012](#); [HARTMANN ET AL., 2000](#)). Calcium wird in der Biomasse in Form von Oxalaten oder an die Carboxylgruppen der Pektine gebunden ([KIRKBY, 2012](#); [ROWELL ET AL., 2005](#)). Nach [WERKELIN ET AL. \(2010\)](#) finden sich 70 Ma.-% des in Rinde und Waldrestholz vorkommenden Calciums als Oxalate wieder.

Kalium kommt in Biomassen nicht silikatisch gebunden ([BRYERS, 1996](#)), sondern in als wasserlösliche Salze oder in Ionenform vor ([KIRKBY, 2012](#); [ZEVENHOVEN, 2001](#); [HARTMANN ET AL., 2000](#)). Diese geringe Struktureinbindung führt zu einer hohen Mobilität in der Pflanze und aufgrund der Korrelation zwischen Elementaufnahme und Stoffwechselaktivität wird Kalium insbesondere in Pflanzenteilen mit starkem Wachstum eingelagert ([BRYERS, 1996](#)).

**Mg, Fe, Cu, Zn und Mo** werden ionisch aus dem Boden aufgenommen und transportiert und bilden Chelatkomplexe mit dem Chlorophyll (Mg) bzw. den prosthetischen Gruppen der Enzyme ([KIRKBY, 2012](#), [HARTMANN ET AL., 2000](#)). Die Einlagerung von Eisen in Chelatkomplexen wird auch von [BRYERS \(1996\)](#) bestätigt. Zudem reichert sich Fe insbesondere in den Blättern und Nadeln der Pflanzen an ([BRYERS, 1996](#)).

Neben Art und Gehalt der anorganischen Elemente sind deren Einbindungsform in der Biomasse und die sich bei der Pyrolyse daraus ergebenden Veränderungen wichtig für die **katalytische Aktivität** bei den ablaufenden Reaktionsmechanismen. Bereits [PISKORZ ET AL. \(1989\)](#) weisen auf die Veränderung der Reaktionswege unter Anwesenheit anorganischer Bestandteile bei der Cellulosepyrolyse hin. U. a. [PATWARDHAN ET AL. \(2010\)](#) und [NOWAKOWSKI & JONES \(2008\)](#) stellten bei der Cellulosepyrolyse bei Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen eine deutliche Verschiebung des Produktspektrums in Richtung niedrigmolekularer Teer/Öl-Verbindungen fest. Eine katalytische Wirkung von Phosphor bestätigen [NOWAKOWSKI ET AL. \(2008\)](#) für die Pyrolyse von Xylan und Lignin. Nach [PATWARDHAN ET AL. \(2010\)](#) spielen u. a. der ionische Charakter und die Möglichkeit der Elemente zur Komplexbildung eine wichtige Rolle für deren katalytische Wirkung.

## 2.2 Möglichkeiten zur Untersuchung der Pyrolyse von Biomassen

### 2.2.1 Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens von Biomassen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Zielstellungen bzw. zu untersuchender Teilaspekte werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben bzw. angewandt, die sich wie folgt einteilen lassen:

- **Analytische Pyrolyse:** Kopplung des Pyrolyseprozesses mit einem spektroskopischen oder chromatographischen Analysenverfahren zur Ermittlung von Strukturinformationen für Materialien, die nicht ohne weiteres anderen gängigen Analyseverfahren zugeführt werden können ([MOLDOVEANU, 1998](#));
- **Thermische Analyse (TA) bzw. Simultane Thermische Analyse (STA):** Ermittlung physikalischer und chemischer Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur/Zeit unter Anwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms ([DIN 51005, 2005](#));
- **Pyrolyse in labor-, klein- und halbtechnischen Versuchsanlagen:** für die Ermittlung der Produktausbeuten und die Rückgewinnung eines oder mehrerer Produkte für weitere Analysen entwickelte Apparaturen mit unterschiedlichen Reaktorprinzipien.

Eine Übersicht zu den verschiedenen Verfahren, den damit erzielbaren Ergebnissen sowie deren Vorteilen und Limitierungen gibt Tab. 2.4.

Methoden der thermischen Analyse (TA) werden häufig für die Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens, insbesondere zur Ermittlung von kinetischen Parametern für die Flüchtigensfreisetzung von Biomassen eingesetzt (u. a. [SFAKIOTAKIS & VAMVUKA, 2015](#); [CAI ET AL., 2007](#); [SUTCU, 2007](#); [VÁRHEGYI, 2007](#); [MÜLLER-HAGEDORN ET AL., 2003](#)). Häufig werden zur Erhöhung des Erkenntnisgewinns bei der Analyse zwei oder mehrere Methoden miteinander gekoppelt (s. Tab. 2.4; u. a. in [SHEN ET AL., 2010a](#); [MÜLLER-HAGEDORN & BOCKHORN, 2007](#); [YANG ET AL., 2007](#); [RATH ET AL., 2003](#)).

Die genannten Untersuchungsmethoden unterscheiden sich in ihrer Aussagefähigkeit und dem experimentellen Aufwand erheblich (s. Tab. 2.4). Dem moderaten Messaufwand und der vergleichsweise geringen Komplexität bei den thermoanalytischen Methoden steht bei der Analytischen Pyrolyse ein erheblicher Aufwand für die Datenauswertung und die Kalibration für quantitative Messungen entgegen. Bei den labor-, klein- und halbtechnischen Versuchsanlagen wird die Komplexität i. d. R. durch die Wahl der Prozessbedingungen, die Zahl der zu erfassenden Produkte und die dabei notwendige Genauigkeit bestimmt. Da diese Apparaturen neben der Ermittlung von Produktausbeuten auch die Möglichkeit zur Produktrückgewinnung mit anschließender Analyse bieten, werden diese im folgenden Kapitel eingehender betrachtet, um ein geeignetes Verfahren für den Aufbau der Bilanzapparatur auszuwählen.

**Tab. 2.4:** Übersicht zu apparativen Möglichkeiten und daraus erzielbare Erkenntnisse für die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens

Methoden	Varianten	Ergebnisse	Vorteile	Limitierungen
Analytische Pyrolyse	induktiv beheizt (Curie-Punkt-Methode), widerstandsbeheizte Filamente, elektrisch beheizte Mikro-Öfen, strahlungsbeheizt (Nutzung von Lasertechnik); Kopplung mit geeigneter Analytik (meist GC <sup>a</sup> , GC-MS/FID <sup>b</sup> )	Strukturinformationen (qualitativ/quantitativ), Freisetzungsverhalten der kondensierbaren, flüchtigen Verbindungen; Ableitung von Reaktionsmechanismen	hoher Detaillierungsgrad (Strukturinformationen), schnelle Messmethode	$T_{\text{Probe}} \neq T_{\text{Filament}}$ , Einwaagen im $\mu\text{g}$ -Bereich, komplexe und aufwendige Auswertung, aufwendige Kalibration (quantitative Messungen), keine vollständige Bilanzierung
TA <sup>c</sup>	nichtisothermer/drop-in Betrieb, Standardgeräte, Sonderbauten für hohe Drücke etc.	Masseverlustkurve (TG <sup>d</sup> ), Masseänderungsgeschwindigkeit (DTG <sup>e</sup> ), globale kinetische Daten ( $E_A$ , $k_0$ , $n$ ) zur Freisetzung flüchtiger Bestandteile	Vielzahl von Bauarten, breites Spektrum an Prozessbedingungen (T, p, AHG <sup>f</sup> ), schnelle, einfache Betriebsweise bei Standardgeräten	Probleme im mg-Bereich bis einige Gramm, keine vollständige Bilanzierung, i. d. R. niedrige Aufheizrate $\leq 50(100) \text{ K/min}$ , Wärmetransporteinflüsse bei größeren Probemengen (insbesondere bei TG)
TA mit EGA <sup>g</sup>	TG-FTIR <sup>h</sup> , TG-MS, TG-GC, TG-GC/MS	s. TA, Freisetzungsverhalten der Pyrolysegase (kinetische Daten, Reaktionsmechanismen)		
STA <sup>i</sup>	TG-DTA <sup>j</sup> , TG-DSC <sup>k</sup>	s. TA, Reaktionsenthalpie (qualitativ/quantitativ), Pyrolysewärmebedarf, spezifische Wärmekapazität		
Labor-, klein-, halbtechnische Versuchsanlagen	Fest-, Bewegtbett-, Drahtnetz-, Wirbelschicht-, Fallrohr-, Flugstromreaktoren, meist elektrisch beheizt	vollständige Bilanzierung bzgl. Produktausbeuten/-eigenschaften (Stoff- und Energiebilanzen), Ermittlung kinetischer Daten und Reaktionsmechanismen grundsätzlich möglich	variable Prozessparameter (T, p, AHG, $\tau$ )	tlw. hohe Komplexität, Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Apparaturen schwierig

<sup>a</sup> Gaschromatographie, <sup>b</sup>MS...Massenspektroskopie, FID...Flammenionisationsdetektor, <sup>c</sup>Thermische Analyse, <sup>d</sup>Thermogravimetrie, <sup>e</sup>Differenzthermogravimetrie,<sup>f</sup> Aufheizgeschwindigkeit, <sup>g</sup>EGA...Emissionsgasanalyse, <sup>h</sup>FTIR...Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, <sup>i</sup>Simultane Thermische Analyse,<sup>j</sup> DTA...Differenzthermoanalyse, <sup>k</sup>DSC...Differential Scanning Calorimetry

### 2.2.2 Verwendete Reaktoren zur Untersuchung der Biomassepyrolyse

Die für die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens von Biomassen im labor-, klein- und halbertechnischen Maßstab verwendete Reaktoren lassen sich wie folgt einteilen:

- Festbettreaktoren mit um-, über- und durchströmten Schüttungen,
- Wirbelschichtreaktoren (stationär, zirkulierend),
- Fallrohr- und Flugstromreaktoren,
- Drahtnetzreaktoren und
- sonstige Reaktoren (u. a. ablative Pyrolyse, Schnecken- und Drehrohrreaktoren, Reaktoren für die Plasmapyrolyse, Mikrowellenreaktoren).

Die sonstigen Reaktoren stellen hinsichtlich ihrer Strömungs-, Transport-, Verweilzeit- und Aufheizbedingungen spezielle Anwendungsfälle dar und werden nachfolgend nicht betrachtet.

Einen zusammenfassenden Überblick über die existierenden Versuchsanlagen basierend auf verschiedenen Merkmalen gibt Tab. 2.5. Standardisierte Testmethoden zur Bestimmung der Ausbeute an Schwelteer, Zersetzungswasser, Schwelkoks und Schwelgas von Braunkohle, wie z. B. die frühere TGL 15385 oder die ISO 647, existieren für Biomasse nicht.

Tab. 2.5 verdeutlicht zudem die Vielzahl an existierenden Untersuchungen zur Biomassepyrolyse für ein breites Spektrum an biogenen Einsatzstoffen und relevanten Prozessbedingungen. Jedoch werden weitestgehend lediglich Teilaspekte adressiert, wie z. B.

- Ausbeute und Eigenschaften des Koks z. B. in [TRUBETSKAYA ET AL. \(2015\)](#), [RONSSE ET AL. \(2013\)](#), [SAJDAK ET AL. \(2013\)](#), [ASADULLAH ET AL. \(2010\)](#), [DEMIRBAŞ \(1999\)](#),
- Gasausbeute und -zusammensetzung z. B. in [COUHERT ET AL. \(2009b\)](#), [ZANZI ET AL. \(2002\)](#),
- Produktausbeuten z. B. in [XU ET AL. \(2009\)](#), [ONAY & KOCKAR \(2004\)](#),
- Produktausbeuten und Kondensat/Teer-Eigenschaften z. B. in [ATEŞ ET AL. \(2004\)](#), [YANG ET AL. \(2014\)](#), [HE ET AL. \(2009b\)](#),
- Produktausbeuten und Gaszusammensetzung z. B. in [MANI ET AL. \(2011\)](#) [ZHANG ET AL. \(2006\)](#), [DEMIRBAŞ ET AL. \(2004\)](#), [CHEN ET AL. \(2003\)](#),
- Ausbeuten und Eigenschaften von Gas und Kondensat/Teer z. B. in [LE BRECH ET AL. \(2016\)](#), [PHAN ET AL. \(2014\)](#), [LI ET AL. \(2007\)](#) und
- Ausbeuten und Eigenschaften von Koks und Kondensat/Teer z. B. in [KİM ET AL. \(2014\)](#), [NAQVI ET AL. \(2014\)](#), [PARPARIȚA ET AL. \(2014\)](#), [PILON & LAVOIE \(2013\)](#), [ATEŞ & ERGINEL \(2012\)](#), [ZHENG \(2008\)](#), [APAYDIN-VAROL ET AL. \(2007\)](#), [ŞENSÖZ \(2003\)](#).

Oft sind die Versuchsanlagen für diese Untersuchungen so konzipiert, dass eine Erfassung und/oder Rückgewinnung aller Produkte nicht möglich ist. Eine ganzheitliche Bilanzierung unter Berücksichtigung aller anfallenden Produkte, einschließlich der Ermittlung verschiedener



Tab. 2.5: Übersicht zu Apparaturen und Untersuchungen für die Biomassepyrolyse. Quellen nach Nummern s. Tab. A.1 im Anhang A

Reaktorprinzip (Anzahl)		Drahtnetz (28)	Festbett (25)	Wirbelschicht (25 stationär, 1 zirkulierend)	Fallrohr (14)/Flugstrom (2)
Quellen		[1–4]	[5–35]	[36–60]	[4], [61–80]
Rohstoffe	Art	u.a. Hölzer, Stroh, Lignine, Cellulose, Xylan, Bagasse, Reststoffe	u.a. Hölzer, Stroh, Nusschalen, Energiegräser, Fruchtschalen, Rapssamen	u.a. Hölzer, Mais-, Weizen-, Reisstroh, Torf, Rinde, Cellulose, Reststoffe	u.a. Hölzer, Stroh, Torf, Reststoffe, Cellulose, Lignin, Xylan
	Körnung	0,042–1 mm	<0,224–10 mm	0,09–5,60 mm	0,05–2 mm/ < 0,075–1 mm
	Mengenstrom	0,05–0,1 g	0,5–183 g, 1 g/min	1 g bis mehrere kg, 0,25–115 g/min	0,01–6 g/min/ 8,3–10 g/min
Bedingungen	T, p	100–2000 °C, 0,0005–100 bar	150–950 °C, 0,69–2,76 bar	300–900 °C (i. d. R. um 500 °C), 1–1,1 bar	700–1600 °C, 1–34,5 bar
	AHG	0,1–15000 K/s	10–700 K/min	k.A.	1 bis > 10000 K/s (i.d.R. > 1000 K/min)
	Gasatmosphäre	He, N <sub>2</sub> , Vakuum	N <sub>2</sub> , Ar, He, Vakuum, CO <sub>2</sub> , He/O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , tw. He, CO <sub>2</sub> , Produktgas, N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , Ar, He, N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>g</sub> , H <sub>2</sub>
	Gasvolumenstrom	0–0,03 l/min (i.N.)	0,05–5 l/min (i. N.)	3,75–225 l/min (i. N.)	0,01–16 l/min (i. N.)/ 50–463 l/min (i. N.)
Bedingungen	Verweilzeit	$\tau_S=0\text{--}300$ s, tw. $\tau_{Gas}<0,025$ s	$\tau_S=0\text{--}125$ min	$\tau_{Gas}=0,05\text{--}20$ s (i. d. R. < 2 s)	$\tau_{Gas}=0,023\text{--}4,5$ s/ k.A.
	Reaktormaterial	Stahl, Glas (Gehäuse); Stahl (Netz)	Stahl, Quarzglas	Stahl, tw. ausgemauert	Quarz, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr-Ni-Stahl/ k.A.
Apparative Gestaltung	Abmessungen/ Volumen	A <sub>Netz</sub> =0,012–0,125 cm <sup>2</sup> , tw. 2-lagig	d <sub>i</sub> =8–90 mm, L=90–900 mm	d <sub>i</sub> =26,6–162 mm (Wirbelbett), L=350–2900 mm (Wirbelbett+Freeboard)	d <sub>i</sub> =12–100 mm, L=95,1–2300 mm (Fallrohr), 1900–2440 mm (Flugstrom)
	Beheizung/ Heizzonen	Widerstandsheizter, tw. elektr. beheizte Gehäuse	elektrisch, tw. Klappofen, vertikal verschiebbar	elektrisch (Reaktor, Gas), 1–12 (unabhängig); Erdgasbrenner (indirekt)	elektrisch, 3–8 (unabhängig), 40–2900 mm
	T-Messung	TE Typ K, S, Pyrometer, Phosphoreszenz	0–8 TE in Schüttung	1–7 TE im Wirbelbett, Gastemperatur	Thermoelemente (über Höhe)/ k.A.
	Biomasseeintrag	auf Drahtnetz bzw. zw. 2 Netze gepresst	tw. drop-in über Kugelhähne, Förderschnecke, Quarzschiffchen, Drahtkorb	1–2 Förderschnecken, pneumatisch (N <sub>2</sub> )	Förderschnecke (tlw. gekühlt), pneumatisch (N <sub>2</sub> -, He-Strom), drop-in
Bilanzierung	Koksrückhaltung	am/auf Drahtnetz	im Reaktor o. Probenhalter	1–3 beheizte Zykline mit Auffangbehälter, Heißgasfilter, Feststoffüberlauf oder Abzug am Wirbelbett	Auffangbehälter, tw. beheizt (250–300 °C); Stahlwolle im Reaktor; metallischer, Quarz-faserfilter (tlw. 200–400 °C), Zyklon
	Kondensation	im Reaktorwand, selten nachgeschaltete Teerfallen	1–6 Kühlfallen (–60–5 °C, Eiswasser, Sole, Glycol/Wasser, Propanol/Flüssig-N <sub>2</sub> ), Waschflaschen mit Methanol, Aceton; Nasswäsche, E-Filter	1–4 Kühlfallen, Füllkörperkolonne (–30–90 °C; Wasser, Ethylenglycol, Trockeneis/Flüssig-N <sub>2</sub> ), Sprühkondensation, 1–3 E-Filter; tw. fraktionierte Gewinnung	(0)2–6 gekühlte Fallen (Eis, Methanol/ Trockeneis, Glycol/H <sub>2</sub> O), Gaswaschflaschen mit Aceton, Umlaufrückführung 2-stufig (H <sub>2</sub> O, Freon), Leitung tw. beheizt (260 °C)
	Aerosolabscheidung	–	ohne, Glaswollefilter, Silicagelbett	ohne, Watte-, Glaswolle-, Papier-, E-Filter	Glaswolle-, Watte-, Kartuschenfilter
	Besonderheiten	online-IR-Kamera, online-FTIR, optische Ports, offline Ölanalytik, gekühltes Glasgehäuse (N <sub>2</sub> (l))	durch-, über- unströmt; vertikal, horizontal; beheizte Leitung (<400 °C) zur Kondensation, Eiswasserquench	Gasverteilerplatten, Produktgasrezyklisierung, Kühlgas für T-Moderation; Bettmaterial: Quarzsand, Keramikugeln, Olivin, Ophit	Probenahmelanzen, Probenahme (3–5) über Höhe; höhenverstellbare, gekühlte Zuführrohre; Gasvorwärmung, Prozessgasquench
Bilanzierung	Koks	gravimetrisch, nicht erfasst	gravimetrisch (Reaktor, Koks)	gravimetrisch, Koksabbau/CO <sub>2</sub>	gravimetrisch, Asche-Tracer-Methode
	Gas	Differenz, (FT)IR, GC, nicht erfasst	Gasuhr, Verhältnis N <sub>2</sub> /Pyrolysegas, Flüssigkeitsverdrängung, Differenz; MS, Micro-GC (online, Gasbags),	Gasuhr, Verhältnis N <sub>2</sub> /Pyrolysegas, Differenz, Analyse: GC, IR, online, Probenahme	Gasuhr, Differenz, Analyse: GC, MS, online, Probenahme
	Kondensat/Teer	gravimetrisch, tw. Auswaschen mit LÖM/Verdampfung, nicht erfasst	gravimetrisch (Kühlfallen, Auswaschen mit Dichlormethan, Aceton)	gravimetrisch, Differenz, tw. Auswaschen mit Dichlormethan/Methanol, Aceton	nicht erfasst, gravimetrisch, tw. Auswaschen mit THF, Aceton
Bilanzierung	Bilanzfehler	A <sub>P,i</sub> ±5–10, Bilanz: 90–110 Ma.-%	A <sub>P,i</sub> ±0,7–5, Bilanz: 88,2–113 Ma.-%	0,4–< 5 Ma.-%, häufig k.A.	0,5–16, C: 10–20, H: 1–20, O: 5–6 Ma.-%
	Wiederholungen	>2–10	1 bis mind. 3	1–3	2–6



Produkteigenschaften, wie sie im Rahmen dieser Arbeit angestrebt wird, findet sich daher vergleichsweise selten (z. B. in [OUDENHOVEN ET AL., 2015](#); [PARK ET AL., 2014](#); [MULLEN ET AL., 2010](#); [GARCIA-PEREZ ET AL., 2008](#); [ACIKGOZ & KOCKAR, 2007](#)). Zudem sind derartige Untersuchungen meist auf definierte Prozessbedingungen und/oder Einsatzstoffe beschränkt. Einen weiteren Schwachpunkt bisheriger Untersuchungen stellt die häufig ungenügende Bereitstellung relevanter Informationen zu Prozessbedingungen, Produktvorbereitung, Einsatzstoffeigenschaften und Bilanzierung dar. Dies macht eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse von verschiedenen Autoren bzw. eine Übertragbarkeit für technische Anwendungen schwierig.

Auf Basis der betrachteten Versuchsanlagen (gruppiert nach Reaktorprinzip) wurden Vor- und Nachteile hinsichtlich bestimmter Kriterien erarbeitet (s. Tab. 2.6). Diese dienen zur Eignungsbewertung für die Konzeption der zu entwickelnden Bilanzapparatur. Neben der möglichst vollständigen Erfass- und Rückgewinnbarkeit der Pyrolyseprodukte werden auch die Variabilität bezüglich verfahrenstechnischer und rohstofflicher Einflussgrößen, Versuchsaufwand und Komplexität bzw. Handhabbarkeit der Anlagen berücksichtigt. Die 5-teilige Bewertungsskala reicht von sehr positiv/einfach realisierbar (++) bis sehr ungünstig/nicht bzw. schwierig möglich (– –). Die einzelnen Kriterien werden zudem mit einer Wichtung (1 bis 3) versehen. Die berechneten Gesamtpunktzahlen sind Tab. 2.6 zu entnehmen.

Von den **betrachteten Versuchsanlagen** bieten Festbettreaktoren bei entsprechendem Design eine breite Variabilität an Prozess- und Einsatzstoffparametern bei einem vergleichsweise einfachen Aufbau und einer guten Bilanzierbarkeit (149/180 Punkten). Ähnlich variabel sind die Drahtnetzreaktoren. Hier stellen jedoch die geringe Probemenge und die Beschränkungen in der Korngröße Nachteile dar, die insbesondere bei inhomogenen Proben eine mehrfache Wiederholung der Versuche notwendig machen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen ([HOEKSTRA ET AL., 2012](#)). Die stationären Wirbelschichten (125/180 Punkten) bieten ebenfalls eine hohe Variabilität an Prozess- und Einsatzstoffparametern, sind jedoch hinsichtlich Anlagenaufwand und Produktrückgewinnung aufwendiger. Fallrohr- und Flugstromreaktoren weisen bei der Variabilität der Prozessbedingungen und der Bilanzierbarkeit Nachteile auf.

Einen wichtigen Punkt bei der Bilanzierung stellt die möglichst vollständige Erfassung der Kondensate (Bioöle) dar. Insbesondere bei den Wirbelschichtanlagen findet sich dafür eine Vielzahl verschiedener Konzepte für die Kondensation und Aerosolabscheidung, da die Zielstellung dort i. d. R. die Maximierung der Bioölausbeute und eine umfassende Charakterisierung der Öle darstellt. Angaben zur Vollständigkeit der Rückgewinnung bzw. zum Bilanzfehler finden sich jedoch selten. Nicht unbeachtet können auch die zur Verfügung stehenden finanziellen, personellen und zeitlichen Möglichkeiten bleiben. Die Auswahl des am besten geeigneten Konzeptes ist letztendlich immer ein Kompromiss.

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Bewertungen werden in Abschnitt 3.2 bei der Kon-

zeption der Versuchsanlage wieder aufgegriffen.

**Tab. 2.6:** Bewertung der verschiedenen Reaktorprinzipien hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Bilanzierung der Biomassepyrolyse. *Punkte: ++...4, +...3, +/-...2, -...1, - -...0; Wichtung: 3...unbedingt erforderlich, 2...wichtig, 1...weniger wichtig*

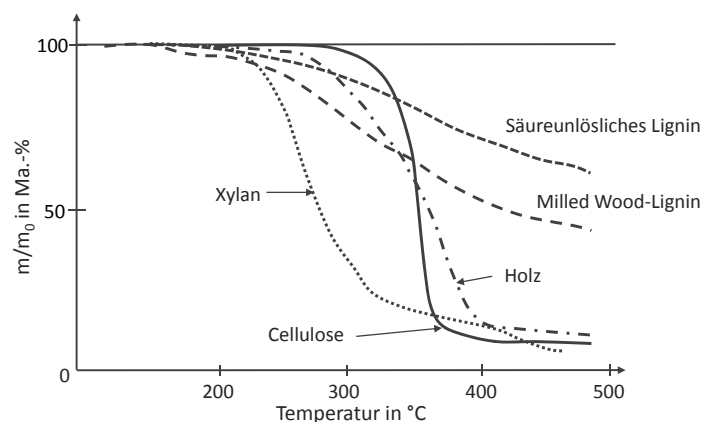
Kriterien	Draht- netz	Fest- bett	Wirbelschicht		Fall- rohr	Flug- strom	Wich- tung
Rohstoffliche Parameter							
Variabilität Biomasseart	++	++	+	+/-	++	++	3
Variabilität Partikelgröße	+	++	+	+	-	--	1
Probenmenge/Homogenität	-	+	+	++	++	++	2
Anlagentechnik							
Betriebsweise (dis-/semikont.) <sup>a</sup>	++	++	++	++	++	++	1
Anlagenaufbau/Komplexität	+/-	++	+/-	-	+/-	-	2
Messung Probertemperatur	+	+	+	--	--	--	3
Temperaturgradienten	-	+/-	+	+	+	++	2
Bilanzierung/Produkte							
Bilanzierbarkeit (alle Produkte)	-	++	+/-	+/-	+/-	-	3
Verdünnungsrate Pyrolysegases	++	+	-	-	+	--	2
Rückgewinnung: Aufwand	-	+	+/-	-	-	-	1
Rückgewinnung: Vollständigkeit	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	3
Produktmengen für Analyse	-	++	++	++	++	++	3
Variabilität der Prozessbedingungen							
Temperatur							
hoch	++	++	++	++	++	++	2
mittel	++	++	++	++	++	+	3
niedrig	++	++	+	+	--	--	2
Aufheizgeschwindigkeit							
hohe	+	-	-	+	+	++	1
mittlere	++	+	++	++	+/-	-	3
niedrige	++	++	+/-	--	--	--	2
Verweilzeit							
Flüchtige	--	+	+/-	+/-	-	-	3
Feststoff	++	++	+	-	--	--	1
Minimierung Sekundärreaktionen	++	+/-	+/-	+/-	+/-	+	2
Gesamtpunktzahl (von 180)	120	149	125	108	98	93	

<sup>a</sup> diskontinuierliche bzw. semikontinuierliche Betriebsweise

## 2.3 Reaktionsabläufe bei der Biomassepyrolyse

Bei der Zersetzung von Biomassen läuft eine Reihe von komplexen Parallel- und Folgereaktionen ab, die ein breites Spektrum an festen, flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukten erzeugen (SHAFIZADEH, 1982). Das Pyrolyseverhalten wird dabei maßgeblich von den vorherrschenden Prozessbedingungen und der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Stoffgruppenzusammensetzung bestimmt (CHAYAPORN ET AL., 2015; RAVEENDRAN & GANESH, 1996b; SHAFIZADEH, 1982).

Aufgrund ihrer Strukturen und der damit verbundenen unterschiedlichen thermischen Stabilität erfolgt die Zersetzung der Stoffgruppen in verschiedenen Temperaturbereichen (s. Abb. 2.6), wobei die Hemicellulose die thermisch instabilste Komponente darstellt (RAVEENDRAN & GANESH, 1996b; RAMIAH, 1970). Lignin besitzt mit 200 bis 600 °C den breitesten und Cellulose aufgrund ihrer vergleichsweise definierten Struktur mit 300 bis 380 °C einen sehr engen Zersetzungsbereich (RAVEENDRAN & GANESH, 1996b; RAMIAH, 1970). Herkunft bzw. Herstellungsprozess beeinflussen das Zersetzungsverhalten der Lignine (vgl. BREBU ET AL., 2013, s. Abb. 2.6). Die in der Biomasse enthaltenen Extraktstoffe zeigen ein ähnliches Pyrolyseverhalten wie Lignin, jedoch bei etwas höheren Zersetzungsraten und tieferen Temperaturen von 100–450 °C (RAVEENDRAN & GANESH, 1996b).



**Abb. 2.6:** Masseverlustkurven von Holz, Lignin, Cellulose und Xylan nach SHAFIZADEH (1982)

Detaillierte Untersuchungen zu Reaktionsprodukten, -mechanismen und -kinetik finden sich insbesondere für die Cellulosepyrolyse (u. a. XIN ET AL., 2015; BANYASZ ET AL., 2001, JULIEN ET AL., 1991; PISKORZ ET AL., 1989; SEKIGUCHI ET AL., 1983; SHAFIZADEH, 1982; BRADBURY ET AL., 1979). Die Anzahl der Arbeiten zur Aufklärung des Zersetzungsverhaltens der Hemicellulose ist vergleichsweise gering, was vermutlich auch auf die in Abhängigkeit von der Biomasse variierende Struktur zurückgeführt werden kann. Grundlegende Arbeiten zur Aufklärung der Abbauwege von Xylan führten u. a. SHEN ET AL. (2010a), PONDER &

RICHARDS (1991) und SHAFIZADEH ET AL. (1972) durch. Eine Zusammenfassung diverser Arbeiten zum Ablauf der Ligninpyrolyse gibt VORHER (1976). Die bekannten Abbauewege für die Stoffgruppen sind in Abb. 2.7 zusammenfassend dargestellt.

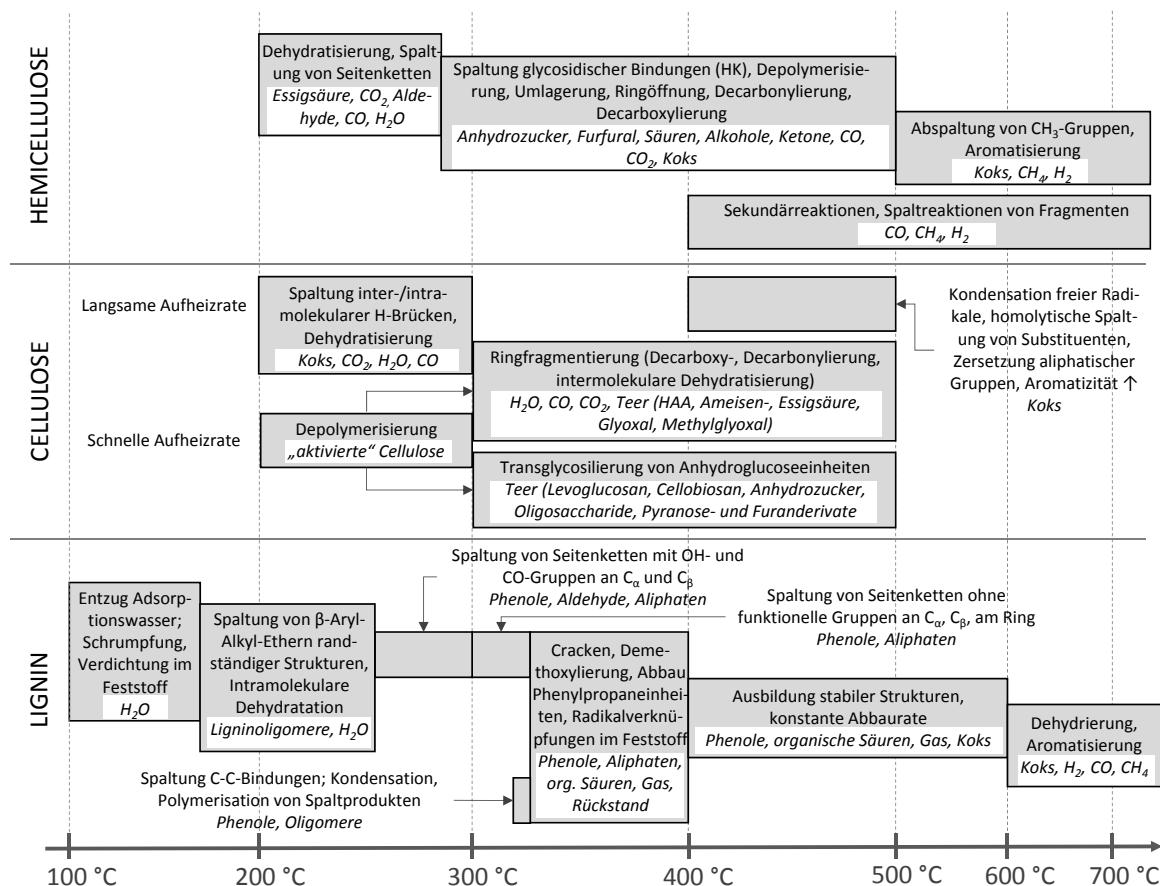


Abb. 2.7: Reaktionswege beim Abbau von Hemicellulose (SHEN ET AL., 2010a; SHAFIZADEH, 1982; PONDER & RICHARDS, 1991), Cellulose (XIN ET AL. (2015); PISKORZ ET AL. (1989); SHAFIZADEH, 1982) und Lignin (SHARMA ET AL., 2004; XIN ET AL., 2013; VORHER, 1976)

## Cellulose

Bei der Cellulosepyrolyse werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, dem Depolymerisationsgrad und der Anwesenheit anorganischer Spezies zwei konkurrierende Reaktionswege unterschieden (PISKORZ ET AL., 1989). Unterhalb von 300 °C kommt es bei langsamen Aufheizraten zur Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und CO, wobei Koks gebildet wird (PISKORZ ET AL., 1989; SHAFIZADEH, 1982). Die Spaltung inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken (u. a. Dehydratisierung) überwiegt (XIN ET AL., 2015). Schnelle Aufheizgeschwindigkeiten bewirken hingegen die Depolymerisierung zu „aktivierter Cellulose“ (PISKORZ ET AL., 1989). Zwischen 300 und 400 °C ist die Teerbildung mittels Transglycosilierung begünstigt

(PISKORZ ET AL., 1989; SHAFIZADEH, 1982). Bei höheren Temperaturen dominieren Ringfragmentierungsreaktionen, die von metallischen Spezies katalysiert werden (PISKORZ ET AL. (1989)). Als Produkte entstehen neben Teercomponenten (z. B. Aldehyde, Ketone, Säuren) auch CO und CO<sub>2</sub> über Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen. Der übriggebliebene Feststoff wird unter Abspaltung von Gasen (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO) über Dehydratisierungs- und Umlagerungsreaktionen zu Koks umgewandelt. Hierbei spielt die Bildung phenolischer Ringe und deren Kondensation zu mehrkernigen aromatischen Ringsystemen eine wesentliche Rolle, die zur Bildung eines hocharomatischen Koks (C<sub>ar</sub>=88 %) führt (XIN ET AL., 2015; SEKIGUCHI ET AL., 1983). Bei Temperaturen von über 500 °C kommt es zudem zur direkten Umsetzung der Cellulose durch Dehydratisierung, Disproportionierung und Decarboxylierung der Anhydroglucoseeinheiten, wobei niedermolekulare gasförmige und kondensierbare Spaltprodukte entstehen (SHAFIZADEH, 1982).

### Hemicellulose

Bei der Pyrolyse der Hemicellulosen bestimmen die unterschiedlichen Strukturen der Haupt- und Seitenketten die gebildeten Reaktionsprodukte. SHAFIZADEH ET AL. (1972) postulierten nach der Spaltung glycosidischer Bindungen zu Glycosyleinheiten in Abhängigkeit von den Bedingungen zwei mögliche Reaktionswege: a) Kondensation der Glycosyleinheiten unter Teerbildung oder b) Zersetzung zu einer Vielzahl verschiedener Verbindungen über konkurrierende Reaktionen (Dehydratisierung, Fragmentierung, Disproportionierung). Eine Begünstigung von Dehydratisierung fiel bei der Anwesenheit von Säuren auf, während Alkalimetalle Fragmentierung und Umlagerung förderten (SHAFIZADEH ET AL., 1972). Nach SHEN ET AL. (2010a) stellen Fragmente mit zwei bis drei C-Atomen, Furfural, Anhydrozucker sowie CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> die Hauptabbauprodukte aus der Spaltung der Xylanhauptkette dar. Während Essigsäure bei der Esterspaltung entsteht, wird CO<sub>2</sub> überwiegend aus Decarboxylierungsreaktionen der O-Acetylxytan-Seitenketten entbunden (PONDER & RICHARDS, 1991; SHAFIZADEH ET AL., 1972). Die Methylglucuronsäuren bilden hauptsächlich Methanol, CO<sub>2</sub>, Aldehyde, Ketone und Furfural über Decarboxylierungs-, Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen (SHEN ET AL., 2010b). Aus den Aldehydfragmenten der Seitenketten kann über Decarbonylierungsreaktionen CO entstehen (SHEN ET AL., 2010b).

### Lignin

Der Abbau des Lignins wird überwiegend durch Depolymerisierungs- und Dealkylierungsreaktionen bestimmt (XIN ET AL., 2013). Die Hauptabbauprodukte bei der Ligninpyrolyse sind H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, Phenole und aromatische Säuren (SHARMA ET AL., 2004).

CO stellt die dominierende Gasspezies in einem breiten Temperaturbereich dar, wobei die Freisetzung bei niedrigen Temperaturen aus Etherbrücken in den Struktureinheiten und bei höhe-

ren Temperaturen durch die Dissoziation von Di-Aryl-Ethergruppen und sekundären Crackreaktionen flüchtiger Spezies erfolgt. Methan kann aus schwach gebundenen Methoxylgruppen und bei der Abspaltung von Methylgruppen ( $> 600\text{ °C}$ ) entstehen. (LIU ET AL., 2008).

Der Abbau funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen im Feststoff ist bis  $550\text{ °C}$  abgeschlossen und es finden sich zunehmend aromatische Strukturen (SHARMA ET AL., 2004). Ab  $550\text{ °C}$  wird  $\text{H}_2$  in größeren Mengen freigesetzt (SHARMA ET AL., 2004, FAIX ET AL., 1988). Die im Lignin enthaltenen aromatischen Ringe bleiben während der Zersetzung weitestgehend intakt. Die Flüchtigensfreisetzung erfolgt aus den Seitenketten (SHARMA ET AL., 2004).

### Lignocellulose (gesamte Biomasse)

Wie aus Abb. 2.6 und Abb. 2.7 ersichtlich ist, kommt es bei der Pyrolyse von Biomassen zu einer Überlagerung der einzelnen Abbaupfade der Stoffgruppen, wobei aufgrund der Vielzahl von intermediären Spezies Wechselwirkungen zwischen den Abbauprodukten auftreten können (z. B. WANG ET AL., 2011; COUHERT ET AL., 2009b; HOSOYA ET AL., 2007a). Bei Untersuchungen von binären Gemischen aus CEL/LIG, HC/LIG und CEL/HC mittels TG-FTIR und Py-GC/MS fanden WANG ET AL. (2011) eine Beeinflussung der kondensierbaren Spaltprodukte (u. a. Essigsäure, Phenol). HOSOYA ET AL. (2007a) stellten bei  $800\text{ °C}$  starke Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Lignin fest, die eine Verschiebung der Ausbeuten von Koks und Teer/Öl sowie der Teer/Öl-Zusammensetzung bewirken. YANG ET AL. (2006), ALÉN ET AL. (1996), RAVEENDRAN & GANESH (1996b) und SEKIGUCHI ET AL. (1983) zeigten hingegen, dass sich das Verhalten der Biomassen bezüglich der Produktausbeuten, der Gaszusammensetzung oder der Elementarzusammensetzung des Kokes additiv aus dem Verhalten der Stoffgruppen und ihrer Stoffgruppenzusammensetzung vorhersagen lässt.

Die Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse zur Pyrolyse von Mischungen aus den Stoffgruppen verglichen mit den Biomassen können einerseits in den Eigenschaften der verwendeten Stoffgruppen (vgl. Tab. 2.2, S. 6) oder dem physikalisch-chemischen Aufbau der Lignocellulosen (vgl. Abschnitt 2.1.2) liegen. Andererseits spielen die bei den Untersuchungen vorherrschenden Prozessbedingungen eine wichtige Rolle. Diese Einflussfaktoren auf das Pyrolyseverhalten werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 2.4 Einflussfaktoren auf Pyrolyseproduktverteilung und -eigenschaften

Das bei der Pyrolyse entstehende Produktspektrum ist bei festgelegten Bedingungen spezifisch für jede Biomasse (RAVEENDRAN & GANESH, 1996b). Produktverteilung und -eigenschaften werden sowohl durch rohstoffliche als auch verfahrenstechnische Faktoren maßgeblich beeinflusst. Anteile und Struktur der Stoffgruppen sowie Art und Gehalt an anorganischen Spezies sind als wesentliche Einflussgrößen der Rohstoffe bekannt (DI BLASI ET AL., 2010; SHA-

FIZADEH, 1982). Partikelgröße, Wärmeleitfähigkeit, Roh- und Schüttdichte sowie Partikelform beeinflussen den Wärmetransport (im Partikel bzw. in der Schüttung) und Stofftransportprozesse der gebildeten Produkte und können so in Abhängigkeit von den gegebenen Bedingungen Verschiebungen des Produktspektrums hervorrufen (vgl. u. a. DI BLASI ET AL., 2010; SEPTIEN ET AL., 2012; MESAPEREZ ET AL., 2005; BABU & CHAURASIA, 2004; VALENZUELA-CALAHORRO ET AL., 1987). Abb. 2.8 gibt eine Übersicht zu wichtigen Einflussgrößen auf das Pyrolyseverhalten der Biomassen. Die Auswirkungen der Haupteinflussgrößen werden in diesem Abschnitt näher betrachtet.

Rohstoffliche Faktoren		Verfahrens-/apparatetechnische Faktoren	
Chemisch-strukturell	Physikalisch		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gehalt an Cellulose, Hemicellulose/ Pektin, Lignin, Extraktstoffe</li> <li>• Strukturen der Stoffgruppen (u.a. Polymerisationsgrad, funktionelle Gruppen, Kristallinität)</li> <li>• Anorganische Bestandteile (Gehalt, Einbindungsform)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wassergehalt</li> <li>• Partikelgröße</li> <li>• Partikelform</li> <li>• Rohdichte/ Porosität</li> <li>• Wärmeleitfähigkeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatur</li> <li>• Aufheizrate</li> <li>• Verweilzeit (Gas, Feststoff)</li> <li>• Druck</li> <li>• Gasatmosphäre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energieeintrag</li> <li>• Kontaktregime (Feststoff/Gas)</li> <li>• Strömungsbedingungen</li> </ul>

**Abb. 2.8:** Übersicht zu Einflussgrößen auf den Biomassepyrolyseprozess

#### 2.4.1 Einfluss rohstofflicher Parameter

Als wichtigste rohstoffliche Einflussfaktoren werden nachfolgend die Stoffgruppenzusammensetzung sowie der Gehalt und die Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile diskutiert. Ferner wird auf die Auswirkungen einiger physikalischer Parameter eingegangen.

##### Stoffgruppenzusammensetzung

Der Einfluss der Stoffgruppenzusammensetzung auf Produktausbeuten und -eigenschaften bei der Pyrolyse verschiedener Biomassen wurde u. a. von DI BLASI ET AL. (2010), CAGNON ET AL. (2009), RAVEENDRAN & GANESH (1996b) und TRÖGER ET AL. (2013) untersucht. Zudem widmen sich verschiedene Veröffentlichungen dem Pyrolyseverhalten von:

- Xylan (u. a. XIN ET AL., 2013, SHEN ET AL., 2010a; HOSOYA ET AL., 2007b; SHAFIZADEH ET AL., 1972),
- verschiedenen Ligninen (u. a. KHEZAMI ET AL., 2005; FERDOUS ET AL., 2002; CABALLERO ET AL., 1997; NUNN ET AL., 1985),
- Cellulosen (u. a. XIN ET AL., 2013; HOSOYA ET AL., 2007b) und
- extrahierten Biomassen (u.a. ROY ET AL., 1990).

Die Ausbeuten der Stoffgruppen hängen dabei sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch von der Art der verwendeten Cellulosen, Lignine und Hemicellulosen ab. Dies zeigten u. a. die Untersuchungen von [ALÉN ET AL. \(1996\)](#) zum Einfluss verschiedener Hemicellulosestrukturen. Nachfolgend werden die Auswirkungen von unterschiedlichen Stoffgruppenzusammensetzungen auf: a. Ausbeuten, Gas- und Teerzusammensetzung, b. Energieinhalt der Pyrolyseprodukte und c. Kokszusammensetzung und -eigenschaften diskutiert.

#### a. Einfluss auf Ausbeuten, Gas- und Teerzusammensetzung

Das enthaltene **Lignin** liefert bei der Biomassepyrolyse die höchste Koksausbeute ([XIN ET AL., 2013](#); [CAGNON ET AL., 2009](#); [RAVEENDRAN & GANESH, 1996b](#); [SEKIGUCHI ET AL., 1983](#)), wobei nicht die aromatische Grundstruktur ([SHARMA ET AL., 2004](#)), sondern die temperaturbeständigeren Methoxyphenylgruppen für die stärkere Koksbildung verantwortlich sind ([SEKIGUCHI ET AL., 1983](#)). Nach [HASHIMOTO ET AL. \(2011\)](#) und [DEMIRBAŞ \(2006b\)](#) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Koksausbeute und Ligningehalt in der Biomasse. [ANTAL ET AL. \(2000\)](#) fanden zudem einen Zusammenhang zwischen der Zunahme des Gehaltes an fixem Kohlenstoff im Koks und höheren Ligningehalten in der Biomasse. Die Koksausbeuten weisen in Abhängigkeit von der Aufschlussmethode unterschiedliche Werte auf. Für Alkali-Lignine ergeben sich etwa 50 Ma.-% bei 500 °C ([XIN ET AL., 2013](#); [SHARMA ET AL., 2004](#); [RAMIAH, 1970](#)). Sog. Milled-Wood-Lignine liegen häufig darunter (vgl. [NUNN ET AL., 1985](#); [FAIX ET AL., 1988](#)). Die für die jeweilige Biomasseart charakteristischen Ligninstrukturen (Hartholz, Laubholz, Halmgut) können ebenfalls zu geringen Veränderungen bei den Produktausbeuten führen (vgl. [FAIX ET AL., 1988](#)).

**Xylan und Pektin** bilden bei Temperaturen um 450–500 °C Koksmengen in vergleichbaren Größenordnungen (22–25 Ma.-%, vgl. [XIN ET AL., 2013](#); [SHEN ET AL. 2010a, 2010b](#); [SHARMA ET AL., 2001](#)). Die Kondensatmenge beträgt bei 500 °C im Festbettreaktor um 45 Ma.-%, während die Gasausbeute bei etwas über 30 Ma.-% liegt ([XIN ET AL., 2013](#); [SHEN ET AL., 2010b](#)). Bei den Hemicellulosen dominiert aufgrund der hohen Zahl an Carboxylgruppen in den Seitenketten CO<sub>2</sub> im Pyrolysegas ([XIN ET AL., 2013](#); [SHEN ET AL., 2010b](#)). Auch [DI BLASI ET AL. \(2001\)](#) führen die bei der Pyrolyse von Hölzern mit niedrigen Ligningehalten festgestellte höhere CO<sub>2</sub>-Ausbeute auf deren höheren Anteil an Hemicellulosen zurück.

**Cellulose** wird bei der Pyrolyse überwiegend zu flüssigen Pyrolyseprodukten umgewandelt, wobei Ausbeuten von bis zu 72 Ma.-% auftreten können (s. [SHEN ET AL., 2010b](#)). Die Hauptprodukte im Kondensat der Cellulose stellen Anhydrosucker, insbesondere Levoglucosan, bei tiefen Temperaturen Furfural und bei höheren Temperaturen HAA und Hydroxyaceton dar, während die Hemicellulosen eine größere Bandbreite an Oxygenaten, wie Ketone, Aldehyde und Säuren bilden ([XIN ET AL., 2013](#); [DI BLASI ET AL., 2010](#); [SHEN ET AL., 2010b](#); [HOSOYA ET AL., 2007a](#); [JULIEN ET AL., 1991](#)). Kondensierbare Spaltprodukte des Lignins stellen u. a.



Phenole und Guaiacole dar (MA ET AL., 2016; XIN ET AL., 2013), was z. B. die von DI BLASI ET AL. (2010) festgestellten hohen Phenolgehalte bei der Pyrolyse von Nuss- und Olivenschalen erklärt. Lignin liefert mit lediglich 20 Ma.-% den geringsten Beitrag zur Kondensat- als auch zur Gasausbeute (XIN ET AL., 2013). Zum Rohstoffeinfluss auf die Elementarzusammensetzung der Teere existieren für die Festbettepyrolyse kaum Untersuchungen.

Angaben zu den Ausbeuten an **Zersetzungswasser**, insbesondere für die Pyrolyse der einzelnen Stoffgruppen finden sich vergleichsweise selten. CABALLERO ET AL. (1997) geben für Alkali-Lignin Werte von 6 bis 16 Ma.-% im Temperaturbereich zwischen 400 und 790 °C an. HOSOYA ET AL. (2007b) bestätigen diese Größenordnung (9 Ma.-%) bei 800 °C für MWL. Bei der Pyrolyse von Cellulose entstehen i. d. R. deutlich höhere Mengen (20–25 Ma.-%), was u. a. von JULIEN ET AL. (1991) und DI BLASI ET AL. (2010) bestätigt wird. Die Untersuchungen von PREY ET AL. (1977) an Glucose als Grundbaustein der Cellulose ergaben Zersetzungswasserausbeuten bis 40 Ma.-%. Die von HOSOYA ET AL. (2007b) ermittelten 5 Ma.-% bei 800 °C sind vergleichsweise niedrig, wobei hier möglicherweise eine Reduktion des gebildeten Wassers durch heterogene Reaktionen mit dem Koks (heterogene Wassergasreaktion) denkbar ist. Für verschiedene holzartige Biomassen und biogene Reststoffe erzielten DI BLASI ET AL. (2010) Zersetzungswasserausbeuten zwischen 16,6–33,8 Ma.-% (wf) im Festbett bei 500 °C. Die niedrigen Werte unterhalb von 21 Ma.-% (wf) sind den Hölzern und Nusschalen zuzuordnen. Ähnliche Größenordnungen ergaben auch die Untersuchungen von PARPARIȚA ET AL. (2014) (15–30 Ma.-%). Die höchsten Werte traten u. a. bei Orangenschalen auf, die hohe Pektingehalte aufweisen. Der Aufbau der Pektine aus Galacturonsäuremolekülen (s. Abschnitt 2.1.2, ab S. 6) begünstigt dabei die Wasserbildung durch Dehydratisierungsreaktionen. Die etwas tieferen von TRÖGER ET AL. (2013) erzielten Werte (11–19 Ma.-% waf) für Halmgüter und Holz sind auf die Schnellpyrolysebedingungen zurückzuführen.

DI BLASI ET AL. (2001) stellten für verschiedene Hart- und Laubholzarten mit unterschiedlichen **Stoffgruppenzusammensetzungen** Variationen von 12, 10 bzw. 5 % in der Koks-, Kondensat- bzw. Gasausbeute fest. Die von DI BLASI ET AL. (2010) ermittelten Gasmengen liegen im Bereich zwischen 11,4–16,8 Ma.-% (wf), lediglich CEL und Topinamburstengel ergaben mit 8,2 bzw. 7,3 Ma.-% (wf) niedrigere Werte. PARPARIȚA ET AL. (2014) bestimmten bei langsamer Aufheizrate mit 15 bis 25 Ma.-% etwas höhere Werte mit ebenfalls geringer Schwankungsbreite. Hinsichtlich der Gaszusammensetzung ergeben sich in DI BLASI ET AL. (2010, 2001) bei CO<sub>2</sub> die größten Unterschiede zwischen den Biomassen, wobei die Anteile von Hölzern und Nusschalen über Ernterückstände bis hin zu biogenen Reststoffen wie Traubentrester und Orangenschalen ansteigen. Für CO ergibt sich ein umgekehrtes Bild und die CH<sub>4</sub>-Gehalte zeigen in Abhängigkeit von den Biomassen kaum Unterschiede.

Eine Zunahme der Koksasbeuten bei steigendem Lignin-, Asche- und Extraktstoffgehalt ergaben die Untersuchungen von DI BLASI ET AL. (2010, 2001) an Hölzern sowie verschiedenen

Ernterückständen und biogenen Reststoffen. Gleichzeitig führten steigende Holocelluloseanteile zu erhöhten Teerausbeuten. Auch [TRÖGER ET AL. \(2013\)](#) erzielten eine Zunahme der Teer-/Öl-Ausbeute bei erhöhtem Cellulosegehalt im Einsatzstoff. Der von [TRÖGER ET AL. \(2013\)](#) für Holz und Halmgut sowie von [FAHMI ET AL. \(2008\)](#) für verschiedene Gräser, Stroh und Weide festgestellte konträre Zusammenhang zwischen Koks- und Teer-/Öl-Ausbeute mit dem Ligningehalt lässt sich darauf zurückführen, dass ein Anstieg von Lignin mit einer Zunahme des Ascheanteils im Einsatzstoff einhergeht.

**Extraktstoffe** tragen nach [DI BLASI ET AL. \(2001\)](#) zur Koks- und Gasbildung bei, bilden jedoch auch flüssige Produkte, die aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften zur Phasentrennung in den Bioölen führen können [OASMAA ET AL. \(2003\)](#). Ihr Einfluss auf den Pyrolyseprozess ist vergleichsweise wenig untersucht. Höhere Ölausbeuten bei der Pyrolyse von extrahiertem Holz ermittelten [OASMAA ET AL. \(2003\)](#) und [ROY ET AL. \(1990\)](#), was die Erkenntnisse von [DI BLASI ET AL. \(2001\)](#) bestätigt. Die Untersuchungen von [ROY ET AL. \(1990\)](#) ergaben zudem insbesondere zwischen 250 und 350 °C eine stärkere Freisetzung von CO, CO<sub>2</sub> und Zersetzungswasser, wobei gleichzeitig ein Koks mit deutlich geringerem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt entsteht. In [AHMED ET AL. \(1989\)](#) wird postuliert, dass thermisch stabilere Extraktstoffe die Mittellamelle der Zellwand umhüllen und somit eine Barriere für den Stofftransport der Produkte aus der Cellulosepyrolyse bilden, wodurch im Partikel sekundäre Spaltreaktionen der Teere zu gasförmigen Komponenten begünstigt werden.

## b. Einfluss auf den Energieinhalt der Pyrolyseprodukte

[RAVEENDRAN & GANESH \(1996a\)](#) stellten sowohl für die Produktbrennwerte bei 500 °C als auch für die Energieeinbindung Zusammenhänge mit Rohstoffparametern fest. Dabei zeigten sich für den Koks-brennwert und die Energieeinbindung im Koks Abhängigkeiten vom Lignin-, Silizium- und dem siliziumfreien Aschegehalt, während beim Gas- und Kondensat-brennwert zusätzlich der Cellulosegehalt einen Einfluss besitzt, der Siliziumgehalt jedoch nicht (vgl. [RAVEENDRAN & GANESH, 1996a](#)). Eine positive lineare Korrelation des Koks-brennwertes mit dem Ligninanteil konnten auch [DEMIRBAŞ \(2006a\)](#) für die Pyrolyse von Nusschalen nachweisen. Die aus den Stoffgruppen hergestellten Kokse zeigen bei [RAVEENDRAN & GANESH \(1996a\)](#) Brennwerte um 32–33 MJ/kg (waf). Die vergleichbare Größenordnung ist dabei vermutlich auf eine ähnliche Elementzusammensetzung der bei 500 °C hergestellten Kokse zurückzuführen. Die Brennwerte der Kokse aus verschiedenen Hölzern und landwirtschaftlichen Reststoffen schwanken hingegen zwischen 24,1 und 44,2 MJ/kg waf (vgl. [RAVEENDRAN & GANESH, 1996a](#)). [RONSSE ET AL. \(2013\)](#) hingegen erzielten bei 450 °C ( $\tau_S=10$  min) trotz höherer Koks-ausbeuten sowohl für Holz als auch für Stroh Werte um 32 MJ/kg (waf).

Die Untersuchungen von [RAVEENDRAN & GANESH, 1996a](#) zur Festbettpyrolyse verschiedener Biomassen bei 500 °C ergaben Kondensatbrennwerte zwischen 18,7 und 24,9 MJ/kg (waf). Bei

den Biopolymeren zeigten Cellulose und Xylan aufgrund der überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen im Kondensat niedrige Werte (16,2 bzw. 22,5 MJ/kg waf), während der hohe Anteil an aromatischen Komponenten für das Lignin zu 28,7 MJ/kg waf führt.

KORNMEYER (2009) erzielten bei der Schnellpyrolyse von Hart- und Weichholz sowie Weizenstroh und -kleie im Doppelschneckenreaktor Brennwerte für Koks von 18,7–26,6 MJ/kg (wf) und für Kondensat von 25,3 bis 32,8 MJ/kg (wf). Höhere Ligningehalte steigerten dabei den Koks Brennwert und höhere Cellulosegehalte verringerten den Kondensatbrennwert.

Aufgrund der variierenden Produktzusammensetzungen infolge unterschiedlicher Stoffgruppenanteile ist somit auch bei den Energieinhalten der Produkte eine Beeinflussung sichtbar.

### c. Einfluss auf Koks zusammensetzung und -eigenschaften

Bei den Untersuchungen von XIN ET AL. (2013) unterscheiden sich die Kokse der Cellulose bei 500 °C durch hohe Kohlenstoff- und niedrige Sauerstoffgehalte von denen aus Xylan und Lignin, die nahezu gleiche **Elementarzusammensetzungen** aufweisen. Dies steht im Gegensatz zur Arbeit von SEKIGUCHI ET AL. (1983), wonach Kokse aus Alkali-Lignin und Cellulose sowohl ähnliche Elementarzusammensetzungen als auch Gehalte an aromatischem Kohlenstoff aufweisen. Gleiches gilt auch für Pektin- und Ligninkokse (SHARMA ET AL., 2004). Ungewöhnlich sind bei den Untersuchungen von XIN ET AL. (2013) zudem die hohen Sauerstoffgehalte von 38 Ma.-% bei 500 °C (vgl. 22,3 Ma.-% bei SEKIGUCHI ET AL., 1983).

Der Beitrag der Stoffgruppen zu Koks zusammensetzung und -struktur wurde u. a. von TRUBETSKAYA ET AL. (2015), XIN ET AL. (2013), CAGNON ET AL. (2009), KHEZAMI ET AL. (2005), SHARMA ET AL. (2004, 2001) und SEKIGUCHI ET AL. (1983) untersucht. Die Cellulose liefert sowohl für die Entwicklung der Koksporosität, insbesondere des Mikroporenvolumens, als auch für die Bildung von **innerer spezifischer Oberfläche** den größten Beitrag, wobei abhängig von den Prozessbedingungen und der Celluloseart Werte von 262–478 m<sup>2</sup>/g erreicht werden (XIN ET AL., 2013; KHEZAMI ET AL., 2005). Alkali-Lignin und Xylan führen bei der Pyrolyse zu Koksen mit vergleichsweise geringen spezifischen Oberflächen und nahezu keinen Mikroporen. Kokse aus Alkali-Lignin ergaben bei SHARMA ET AL. (2004) lediglich Werte um 1 m<sup>2</sup>/g bei 450 °C während bei XIN ET AL. (2013) eine signifikante Oberflächenbildung (max. 57 m<sup>2</sup>/g) erst zwischen 550 und 850 °C auftrat. Das geringe Porenvolumen (Makro- und Mikroporosität) und die geringe Oberfläche begründen SHARMA ET AL. (2004) mit dem Erweichen und Schmelzen des Feststoffes im Temperaturbereich zwischen 250 und 350 °C. Die Kokse aus der Pyrolyse von Xylan zeigen mit bis zu 111 m<sup>2</sup>/g bei 650 °C etwas höhere spezifische Oberflächen als die Alkali-Lignine (vgl. XIN ET AL., 2013). Ähnliche geringe Oberflächen um 70 m<sup>2</sup>/g bei 450 °C, die auf ein Erweichen und Schmelzen des Feststoffes zurückgeführt werden können, stellten SHARMA ET AL. (2001) auch bei der Pyrolyse von Pektin fest. KHEZAMI ET AL. (2005) führen an, dass die geringen Oberflächen aus der amorphen

Natur der erzeugten Xylane und Lignine stammen, die von den ursprünglich in der Biomasse vorhandenen Strukturen abweicht. Jedoch weisen nach [WAGENFÜHR & SCHOLZ \(2012\)](#) auch die nativen Hemicellulosen und Lignine einen amorphen Charakter auf (s. Abschnitt 2.1.2).

Hohe innere spezifische Oberflächen sind aufgrund der hohen Cellulosegehalte charakteristisch für verschiedene Hölzer und Nussschalen, während bestimmte landwirtschaftliche Biomassen und Reststoffe deutlich niedrigere Werte aufweisen. Die von [NANDA ET AL. \(2016\)](#) aus verschiedenen Literaturarbeiten zusammengestellten Daten zeigen bei 700 °C spezifische Oberflächen zwischen 222 und 491 m<sup>2</sup>/g für Kokse aus Nussschalen, Samen- bzw. Getreidehülsen sowie Holzspänen und Kiefernadeln, während Halmgüter und biogene Reststoffe (Mist) deutlich geringere Werte (4–139 m<sup>2</sup>/g) aufwiesen. Eine absolute Vergleichbarkeit ist infolge unterschiedlicher Herstellungsbedingungen (Aufheizrate, Verweilzeit, Reaktorprinzip) zwar nicht gegeben, jedoch lassen sich aus den Werten grundsätzliche Trends für das Verhalten unterschiedlicher Biomassegruppen ableiten. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch bei [RONSSSE ET AL. \(2013\)](#) für Kokse aus Holz, Stroh und Heu.

Die **Morphologie** der Pflanzenzellen spielt für die Entwicklung der Kokseigenschaften (Porosität, Porenvolumen, Porenradien, Oberfläche) eine wesentliche Rolle ([MEYER, 1999](#)). So bedingt nach [MEYER \(1999\)](#) die ursprüngliche Rohstoffporosität die Ausbildung der makroporösen Koksstrukturen, wobei trotz Volumenschrumpfung überwiegend Makroporen entstehen (für Holz über 70 %, für Nussschalen etwa 60 %). Der weitestgehende Erhalt der Biomassestruktur im Koks und die hohe Makroporosität nach der Pyrolyse bei langsamen Aufheizraten wird sowohl von [CETIN ET AL. \(2004\)](#) bei der Pyrolyse von Hart- und Weichhölzern sowie Bagasse als auch von [BOURKE ET AL. \(2007\)](#) für Maispflanzen bestätigt.

Wie bereits von [SHARMA ET AL. \(2004, 2001\)](#) festgestellt, zeigten die Kokse aus der Pyrolyse verschiedener Zucker (u. a. Fructose) und von Alkali-Lignin auch bei den Untersuchungen von [BOURKE ET AL. \(2007\)](#) glatte, glasartige Oberflächen, die auf **Schmelzerscheinungen** zurückgeführt wurden. Diese Kokse zeichnen sich durch geringe Porenvolumina (Makroporosität) und verglichen mit der untersuchten Biomasse durch niedrigere spezifische Oberflächen (76–261 m<sup>2</sup>/g vgl. mit Maiskoks 331 m<sup>2</sup>/g) aus ([BOURKE ET AL., 2007](#)). Die Neigung zum Ausbilden geschmolzener Koksstrukturen insbesondere bei hohen Aufheizraten ergibt sich in Abhängigkeit von verschiedenen Biomassegruppen wie folgt: Weichholz > Hartholz > Bagasse (vgl. [TRUBETSKAYA ET AL., 2015](#); [CETIN ET AL., 2004](#)). [CETIN ET AL. \(2004\)](#) zeigen zudem den vollständigen Strukturverlust der Holzkokse bei der Pyrolyse mit schnellen Aufheizraten, während dieser bei Bagasse nur teilweise eintritt.

Im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Einsatzstoff- und Kokseigenschaften sehen [MANYÀ \(2012\)](#) weiterhin Forschungsbedarf.

## Anorganische Bestandteile

Die Anwesenheit anorganischer Bestandteile, insbesondere von Alkalien und Erdalkalien, wird in der Literatur vielfach als wichtiger Einflussfaktor auf das Pyrolyseverhalten genannt (u. a. [TRUBETSKAYA ET AL., 2015](#); [MÜLLER-HAGEDORN ET AL., 2003](#); [RAVEENDRAN & GANESH, 1996b](#); [PISKORZ ET AL., 1989](#), [GROOT & SHAFIZADEH, 1984](#); [SHAFIZADEH, 1982](#)). Eine Vielzahl von Untersuchungen existiert dabei sowohl zum

- Vergleich von entmineralisierten und unbehandelten Biomassen (u. a. [OUDENHOVEN ET AL., 2015](#), [MÜLLER-HAGEDORN ET AL., 2003](#); [NIK-AZAR ET AL., 1997](#); [GROOT & SHAFIZADEH, 1984](#)) als auch
- für die Zugabe bzw. Imprägnierung mit verschiedenen Salzen (u. a. [PATWARDHAN ET AL., 2010](#); [DI BLASI ET AL., 2009](#); [BRU ET AL., 2007](#); [MÜLLER-HAGEDORN ET AL., 2003](#); [KLEEN & GELLERSTEDT, 1995](#); [GROOT & SHAFIZADEH, 1984](#)),

wobei häufig Teerausbeute und -eigenschaften im Fokus stehen. Bereits [GROOT & SHAFIZADEH \(1984\)](#) postulierten aufgrund der engen Assoziation zwischen anorganischen Spezies und den Glucuronsäuregruppen der Hemicellulosen einen signifikanten Zusammenhang zwischen ihrer Zersetzung und der Koksbildung. Auch [PISKORZ ET AL. \(1989\)](#) weisen auf den Einfluss von K und Ca bei der Koksbildung für die Cellulosepyrolyse hin.

[TRUBETSKAYA ET AL. \(2015\)](#) und [TRÖGER ET AL. \(2013\)](#) stellten bei der Pyrolyse von Holz und Halmgütern eine Zunahme der Koksausbeute mit steigendem Kalium- bzw. Aschegehalt fest. Bei [TRUBETSKAYA ET AL. \(2015\)](#) bestand dieser Effekt nur bei  $K < 1 \text{ Ma.-%}$ . Auch in [DI BLASI ET AL. \(2009\)](#) erzielten höhere KOH-Zugabemengen keine weiteren Effekte. Es scheint somit ein Grenzwert zu existieren, bei dem die höchstmögliche Beeinflussung erfolgt.

Die Untersuchungen von **entmineralisierten Biomassen** (u. a. Holz, Stroh) zeigen geringere Koks- und Gasausbeuten sowie eine erhöhte Teerbildung ([OUDENHOVEN ET AL., 2015](#); [TRUBETSKAYA ET AL., 2015](#); [NIK-AZAR ET AL., 1997](#); [GROOT & SHAFIZADEH, 1984](#)). Nach [OUDENHOVEN ET AL. \(2015\)](#) werden bei Abwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen die Dehydratisierungs- und Ringfragmentierungsreaktionen der Zucker maßgeblich unterdrückt und somit größere Anteile von Anhydrozuckern (z. B. Levoglucosan) gebildet. Dies führt zu einer Steigerung der Teer- und Verringerung der Zersetzungswasserausbeute, wobei gleichzeitig der Sauerstoffgehalt im Teer zunimmt. [NIK-AZAR ET AL. \(1997\)](#) führen die Katalyse sekundärer Crackreaktionen von Teeren durch Na, K und Ca unter Bildung von Koks und Gasen als Grund für die Veränderungen an, die mit einer Molmassenreduktion der Teere einhergehen. Die erhöhte Gasausbeute bei der Anwesenheit von Alkalien ist auf eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Bildung zurückzuführen ([DI BLASI ET AL., 2009](#)).

Die Wirkung der **Alkalien und Erdalkalien** besteht nach [PATWARDHAN ET AL. \(2010\)](#) in der homolytischen Spaltung von Bindungen, die zur Bildung kleinerer kondensierbarer Spalt-

produkte und von Gasen führt. Der Einfluss auf die Ausbeute von Anhydrosukern wie LG ergibt sich somit nicht aus der Spaltung dieser Verbindungen, sondern aus der Begünstigung konkurrierender Reaktionswege (PATWARDHAN ET AL., 2010; NOWAKOWSKI & JONES, 2008).

Bei der Ligninpyrolyse begünstigt Na die Spaltung funktioneller Gruppen über Demethoxylierungs-, Demethylierungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie die Rekombination von Radikalen (JAKAB ET AL., 1997; KLEEN & GELLERSTEDT, 1995).

Im Hinblick auf Änderungen in der Koksmorphologie postulieren TRUBETSKAYA ET AL. (2015), dass infolge der Katalyse von Quervernetzungsreaktionen durch Kalium die Fluidität von Koksen aus halmgutartigen Biomassen herabgesetzt wird. Dies steht den Ergebnissen von SHARMA ET AL. (2004, 2001) entgegen, die bei Alkali-Lignin und bei Pektinkoksen ein Erweichen und die Ausbildung von Schmelzen unter der Anwesenheit von Alkalien feststellten.

Auch **Eisen** besitzt einen katalytischen Einfluss auf die Biomassepyrolyse. Die Zugabe von Eisennitrat zu Eichenholz führte in den Untersuchungen von BRU ET AL. (2007) zur Abnahme der Teer/Öl-, CH<sub>4</sub>- und CO-Ausbeute, während die gebildeten Mengen an Zersetzungswasser, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> anstiegen. Im Teer/Öl fanden sich höhere Anteile an Aromaten und geringere Gehalte an leichten Produkten (Säuren, Aldehyde, Alkohole). Einen ähnlichen Effekt hinsichtlich der Teerausbeute und -zusammensetzung stellten VARHEGYI & ANTAL JR. (1988) bei der Zugabe von MgCl<sub>2</sub> zu Bagasse fest.

Anorganische Bestandteile beeinflussen das Produktspektrum der Biomassepyrolyse maßgeblich. Die Elemente K, Na, Ca, Mg und Fe wirken dabei grundsätzlich ähnlich, die Stärke der Effekte unterscheidet sich jedoch. So besitzen Kalium und Natrium im Vergleich zu Calcium einen stärkeren Einfluss auf die Produktausbeuten (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; NIK-AZAR ET AL., 1997; GROOT & SHAFIZADEH, 1984).

## Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Biomassen wie Partikelgröße, Roh- und Schüttdichte, Porosität, Partikelform und Wärmeleitfähigkeit besitzen einen indirekten Einfluss auf das Pyrolyseverhalten, da sie Stoff- und Wärmetransportprozesse verändern. Insbesondere bei großen Partikeln besteht ein signifikanter Einfluss des inneren Wärmeübergangs, da diese eine längere Zeit benötigen, um im Kern die gleiche Temperatur wie an der Partikeloberfläche zu erreichen (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; PHAN ET AL., 2014; NEVES ET AL., 2011; DI BLASI, 2002; BEAUMONT & SCHWOB, 1984). Berechnungen von DI BLASI (2002) ergaben für Holz mit verschiedenen Partikelgrößen (0,1–5 mm) Konversionszeiten zwischen 2,5 und 241 s. Hohe intrapartikuläre Temperaturgradienten ergeben sich lediglich in der Startphase. Bei sehr kleinen Partikelgrößen (< 0,2 mm) sind sowohl der extra- als auch der intrapartikuläre Wärmetransport vernachlässigbar, weshalb sich eine einheitlicher Temperatur im Partikelinneren



ausbildet (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; NEVES ET AL., 2011). Die längeren intrapartikulären Verweilzeiten größerer Partikel können zudem zu einer Begünstigung von homogenen und heterogenen Reaktionen primärer Spaltprodukte führen (NEVES ET AL., 2011).

Experimentelle Untersuchungen zum **Partikelgrößeneinfluss** auf Ausbeuten und Produkteigenschaften finden sich:

- überwiegend für Festbettreaktoren (ASADULLAH ET AL., 2010; ATEŞ ET AL., 2004; ONAY & KOCKAR, 2004; ONAY ET AL., 2004; BEAUMONT & SCHWOB, 1984),
- seltener für Wirbelschicht- (PHAN ET AL., 2014; SHEN ET AL., 2009) und
- Drahtnetzreaktoren (TRUBETSKAYA ET AL., 2015).

Bei schnellen Aufheizraten und mittleren Temperaturen führen steigende Partikelgrößen (bis etwa 1,5 mm) zur Abnahme der Kondensatausbeute, wobei sowohl die Gas- als auch die Koks- bildung zunehmen (PHAN ET AL., 2014; SHEN ET AL., 2009; BEAUMONT & SCHWOB, 1984). Konträr gestalten sich die Ergebnisse von ONAY ET AL. (2004) zur Pyrolyse von Walnuss- schalen im Festbett (100–800 K/min): nach Ausbildung eines Kondensatmaximums um 1,25– 1,5 mm führen größere Partikel zur Gasbildung durch Teerspaltung. ATEŞ ET AL. (2004) hinge- gen fanden für Sesamstroh bei 550 °C und 300 K/min keinen signifikanten Einfluss auf Koks- und Ölausbeute, aber ein Maximum der gebildeten Zersetzungswassermenge um 0,85 mm. Der vernachlässigbare Einfluss der Partikelgröße für langsame Aufheizraten bei BEAUMONT & SCHWOB (1984), ist auf die geringeren Temperaturgradienten im Partikel zurückzuführen. ONAY & KOCKAR (2004) erzielten sowohl bei langsamen als auch bei schnelleren Aufheizrä- te mit steigender Partikelgröße eine erhöhte Kondensatfreisetzung bei geringerer Koks- und Gasbildung. Die Gasausbeute wird jedoch bei langsamer Aufheizrate weit weniger beeinflusst. Partikelgrößeneinflüsse führten auch bei den Untersuchungen von TRUBETSKAYA ET AL. (2015) im Drahtnetzreaktor zu höheren Koks- ausbeuten bei größeren Partikeln. Insbesondere bei Kiefernholz wurde aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit eine längere Konversionszeit benötigt, wohingegen für Weizenstroh der Partikelgrößeneinfluss vernachlässigbar war.

Sekundäre Reaktionen der Teerspaltung zu Gasen werden oberhalb von 500 °C begüns- tigt (BOROSON ET AL., 1989) und führen bei größeren Partikeln zu signifikanten Einflüssen (DI BLASI, 2002). Diese bedingen u. a. verringerte Molmassen der Teere und eine Steigerung der Zersetzungswasserbildung (SHEN ET AL., 2009; BOROSON ET AL., 1989). In verschiedenen Arbeiten treten derartige Effekt bei Partikelgrößen oberhalb von 1,25 mm (ONAY & KOCKAR, 2004), 1,8 mm (ONAY ET AL., 2004) bzw. 5 mm (DI BLASI, 2002) auf.

SHEN ET AL. (2009) führen als eine mögliche Ursache für die Begünstigung von Sekundärre- aktionen in großen Partikeln die geschlossenen Zellwände an, die als Barriere für Wärme- und Stofftransport dienen. Kleinere Partikel setzen infolge der Zerstörung der Zellstruktur Spalt- produkte hingegen schneller frei und zudem läuft infolge der schnelleren Aufheizgeschwindig-

keit die Depolymerisation gegenüber der Koksbildung bevorzugt ab (SHEN ET AL., 2009).

Sowohl **Partikelform** (Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis) als die Schrumpfung der Partikel im Pyrolyseprozess verändern die Wärmetransportbedingungen (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; DI BLASI, 2002). Bei zunehmender Schrumpfung verringern sich die Transportlimitierungen und die Koksausbeute sinkt (DI BLASI, 2002).

DI BLASI ET AL. (2010) untersuchten die Auswirkungen verschiedener physikalischer Parameter wie Rohdichte, Schüttdichte und Schrumpfung der Biomasse im Festbett bei 500 °C. Die Autoren identifizierten die **Schüttdichte** als stellvertretenden Faktor für die physikalischen Biomasseeigenschaften, da direkte Zusammenhänge zwischen den genannten Parametern bestehen. Schüttdichten unterhalb von 400 kg/m<sup>3</sup> führten zu einer Beeinflussung von Aufheizrate, Gasfreisetzungsrate und Konversionszeit, während keine Auswirkungen auf die absoluten Produktausbeuten festgestellt wurden.

Physikalische Biomasseeigenschaften führen überwiegend zur Beeinflussung von Wärme- und Stofftransportvorgängen und somit zur Veränderungen von Aufheizrate, Verweilzeit und Partikeltemperatur (DI BLASI ET AL., 2010; NEVES ET AL., 2011). Im Vergleich zu den Auswirkungen der Stoffgruppenzusammensetzung spielen physikalische Parameter eine geringere Rolle (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; DI BLASI ET AL., 2010).

#### 2.4.2 Einfluss verfahrenstechnischer Parameter

Nachfolgend wird auf Temperatur, Aufheizrate und Verweilzeit als wichtigste verfahrenstechnische Einflussfaktoren auf Pyrolyseproduktausbeuten und -eigenschaften eingegangen.

##### Temperatur

Die Temperatur stellt die wichtigste Einflussgröße auf Produktverteilung und -eigenschaften bei der Pyrolyse dar. In Abhängigkeit von der Maximaltemperatur folgen Ausbeuten, Elementarzusammensetzung und Heizwerte der Produkte klaren Trends (NEVES ET AL., 2011), die sich infolge der ablaufenden Mechanismen (s. Abschnitt 2.3) ergeben. Neben primären Depolymerisierungsreaktionen der Makromoleküle spielen insbesondere oberhalb von 500 °C sekundäre Spaltreaktionen primärer Teefragmente zu Gasen und stabileren kondensierbaren Verbindungen eine wesentliche Rolle (NEVES ET AL., 2011; DI BLASI, 2002; BOROSON ET AL., 1989). Steigende Temperaturen führen somit bis 500 °C zunächst zu einer Reduktion der Koksausbeute und einer Steigerung von Kondensat- und Gasbildung (u. a. GARCIA-PEREZ ET AL., 2008; DI BLASI ET AL., 2001; DI BLASI ET AL., 1999; ARPIAINEN & LAPPI, 1989; SCOTT ET AL., 1988; NUNN ET AL., 1985).

Im **Feststoff** werden ab 400 °C zunehmend aliphatische und sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen abgespalten und es kommt zur Umlagerung und Ausbildung aromatischer Strukturen



(SHARMA ET AL. 2004, 2001). Diese gehen mit einer Reduzierung des Sauerstoff-, Wasserstoff- und Flüchtigengehaltes des Koks bei gleichzeitig steigendem Kohlenstoffgehalt und Brennwert einher (vgl. ATEŞ & ERGINEL, 2012; GARCIA-PEREZ ET AL., 2008; APAYDIN-VAROL ET AL., 2007; SHARMA ET AL., 2004; VALENZUELA-CALAHORRO ET AL., 1987). Neben den chemischen Veränderungen laufen auch physikalische Prozesse wie Erweichen, Schmelzen, Wiederverfestigung, Blasenbildung und Kristallauscheidungen auf den Feststoffoberflächen ab, die auf die Anwesenheit von Lignin und Hemicellulosen bzw. Pektinen zurückgeführt werden können (SHARMA ET AL. 2004, 2001). Das Auftreten von Schmelzvorgängen trägt zur Mobilität anorganischer Elemente im Feststoff bei (SHARMA ET AL., 2004), was zur Begünstigung der katalytischen Aktivität führen kann.

Ab etwa 450 °C kommt es zur Ausbildung von Mikroporenvolumen im Koks, was zu einem starken Anstieg der spezifischen Oberfläche führt. Die absoluten Werte sind dabei rohstoffabhängig (vgl. Abschnitt 2.4.1). Nach VALENZUELA-CALAHORRO ET AL. (1987) existieren bereits unterhalb von 450 °C Mikroporen, welche durch amorphe Zellwandbestandteile ausgefüllt oder blockiert sind. Die Öffnung dieser Mikroporen resultiert aus der Freisetzung derartiger Fragmente. Der Anstieg von spezifischer Oberfläche und Mikroporenvolumen im Koks erfolgt bis etwa 750 °C; oberhalb führen Neuordnung und Graphitisierung der Koksstrukturen zur Abnahme der Werte (KHEZAMI ET AL., 2005; VALENZUELA-CALAHORRO ET AL., 1987).

Zum Temperatureinfluss auf Produktausbeuten und -eigenschaften existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen für verschiedene Biomassen in unterschiedlichen Reaktoren und Temperaturbereichen (u. a. LE BRECH ET AL., 2016; XIN ET AL., 2013; ATEŞ & ERGINEL, 2012; GARCIA-PEREZ ET AL., 2008; DI BLASI ET AL., 1999; ARPIAINEN & LAPPI, 1989). Häufig werden vergleichsweise kleine Temperaturbereiche betrachtet, z. B. zwischen 450–600 °C, um Ausbeuten und Produkteigenschaften für bestimmte technische Prozesse (z. B. Flashpyrolyse) zu optimieren. Informationen zum Verlauf der Koksausbeute und zur Gasentwicklung existieren, auch aufgrund der Anwendung von TG-FTIR und TG-MS, hingegen für den gesamten Temperaturbereich (u. a. BASSILAKIS ET AL., 2001; DI BLASI ET AL., 1999).

Die Ausbildung eines Ausbeutemaximums für **Teer** im Temperaturbereich zwischen 450–600 °C wurde u. a. von XIN ET AL. (2013), ATEŞ & ERGINEL (2012), GARCIA-PEREZ ET AL. (2008), APAYDIN-VAROL ET AL. (2007), PÜTÜN ET AL. (2007), DI BLASI ET AL. (1999) und ARPIAINEN & LAPPI (1989) für verschiedene Biomassen festgestellt. Das Absinken der Teerausbeute bei höheren Temperaturen ist auf sekundäre Reaktionen der gebildeten Teere zurückzuführen, die zu einer verstärkten Bildung gasförmiger Komponenten wie CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und CO (ARPIAINEN & LAPPI, 1989) sowie Wasser führen (GARCIA-PEREZ ET AL., 2008). Beim Erreichen der maximalen Kondensatausbeute durchlaufen der Wasser- und der Sauerstoffgehalt im Kondensat ein Minimum (NAQVI ET AL., 2014; PARK ET AL., 2014; GARCIA-PEREZ ET AL., 2008). Der maximale Kohlenstoffgehalt geht mit hohen Gehalten an Oligomeren aus

der primären Ligninspaltung einher (ATEŞ & ERGINEL, 2012; GARCIA-PEREZ ET AL., 2008). Folglich durchläuft auch der Heizwert des Kondensats ein Maximum. Die absoluten Veränderungen in der Elementarzusammensetzung der Teere oberhalb der Hauptzersetzungsphase liegen i. d. R. im Bereich weniger Ma.-% und sind somit vergleichsweise gering.

**Zersetzungswasser** wird bei der Pyrolyse durch Dehydratisierungsreaktionen entbunden (ATEŞ & ERGINEL, 2012; PREY ET AL., 1977). PREY ET AL. (1977) zeigten anhand der Pyrolyse von Glucose neben der zunehmenden Wasserbildung bei steigenden Temperaturen und Verweilzeiten, dass zwischen 200 und 500 °C zwei unterschiedliche Mechanismen für die Wasserbildung verantwortlich sind (vgl. auch BASSILAKIS ET AL., 2001). Für Biomassen ist die Freisetzung aus primären Reaktionen bis etwa 600 °C weitestgehend abgeschlossen (vgl. ATEŞ & ERGINEL, 2012; BASSILAKIS ET AL., 2001; NUNN ET AL., 1985). Höhere Temperaturen (> 500–600 °C) führten bei ATEŞ & ERGINEL (2012) und GARCIA-PEREZ ET AL. (2008) zu einer Erhöhung der Zersetzungswasserausbeute durch sekundäre Crackreaktionen.

Die in Abhängigkeit von der Temperatur ablaufenden Reaktionsmechanismen werden durch die enthaltenen Biopolymere bestimmt (s. Abschnitt 2.3), weshalb sich rohstoffspezifische Werte für Produktausbeuten und -eigenschaften ergeben.

### Aufheizrate

Ein Einfluss der Aufheizrate auf die Produktverteilung besteht u. a. in sich gegenseitig überlagernden Reaktionsabläufen (NEVES ET AL., 2011). Sehr schnelle Aufheizgeschwindigkeiten können zu einer erheblichen Steigerung der **Kondensatmengen** bei gleichzeitig deutlich geringen Koksausbeuten führen (ATEŞ & ERGINEL, 2012; ONAY & KOCKAR, 2004). Aufgrund der Wärmetransportlimitierungen bei größeren Partikeln setzen hohe Aufheizraten (> 1000 K/s) den Einsatz sehr kleiner Partikel voraus (DI BLASI, 2002; s. Abschnitt 2.4.1).

TRUBETSKAYA ET AL. (2015) erzielten bis etwa 600 K/s eine deutliche Abnahme der Koks- ausbeute. Oberhalb dieser Aufheizrate verhindern Wärmetransportlimitierungen im Partikel eine weitere Beeinflussung. DI BLASI (2002) geben für Holzpartikel < 0,1 mm bei 1000 °C initiale Aufheizraten von 760 K/min an, die infolge der abnehmenden Temperaturgradienten im Partikel auf 260 K/min absinken.

Schnellere Aufheizraten minimieren sekundäre Reaktionen, die bei niedrigen Temperaturen zur Koks- bildung (vgl. PISKORZ ET AL., 1989) und bei höheren Temperaturen zur Spaltung primärer Fragmente unter Bildung von Gasen beitragen (ATEŞ & ERGINEL, 2012). Haupt- produkte dieser Reaktionen sind bei tiefen Temperaturen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Eine kontinuierliche Abnahme der Zersetzungswasserausbeute stellten u. a. ATEŞ & ERGINEL (2012) und ATEŞ ET AL. (2004) für die Pyrolyse von Buchenholz und Sesamstroh bei steigenden Aufheizra- ten fest. Bei höheren Temperaturen werden hauptsächlich CO und niedermolekulare Kohlen- wasserstoffe wie CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gebildet; die Molmassen der sekundären Teere nehmen ab

(BOROSON ET AL., 1989). Die bei schnellen Aufheizraten gebildeten Teere zeichnen sich nach ONAY & KOCKAR (2004) durch verringerte Sauerstoffgehalte aus.

Sehr hohe Aufheizraten  $> 300 \text{ K/min}$  bei der Festbettpyrolyse führten bei ONAY ET AL. (2004) und PÜTÜN ET AL. (2007, 1996) im gesamten Temperaturbereich ( $350\text{--}700 \text{ °C}$ ) zum Rückgang der Kondensatausbeute und einer gesteigerten Gasbildung. Vermutlich läuft der Abtransport der gebildeten flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktor langsamer ab, als die Aufheizung auf Temperaturen, bei denen sekundäre Spaltreaktionen der Gase relevant werden.

Einen Rückgang der **spezifischen Oberfläche** von  $392$  auf  $262 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine Abnahme des Gesamt- und Mikroporenvolumens stellten KHEZAMI ET AL. (2005) für die Cellulosepyrolyse bei  $700 \text{ °C}$  bereits bei einem Anstieg der Aufheizgeschwindigkeit von  $1$  auf  $10 \text{ K/min}$  fest. Die längere Verweilzeit bei langsamerer Aufheizung führt laut den Autoren zur Ausbildung geordneter Koksstrukturen. VALENZUELA-CALAHORRO ET AL. (1987) bestätigen die Verringerung des Mikroporenvolumens für Holzkokse bei höheren Aufheizraten. Sehr schnelle Aufheizraten führen zum Schmelzen der Koksstruktur, wobei sich glattere Oberflächen, runde Blasen und überwiegend Makroporen ausbilden; die ursprünglichen Zellstrukturen werden durch die pyrolytische Zersetzung vollständig zerstört (CETIN ET AL., 2004). Bei langsamer Aufheizung bleibt die Zellstruktur weitestgehend erhalten, so dass flüchtige Bestandteile durch die vorhandene Porosität entweichen können (BOURKE ET AL., 2007; CETIN ET AL., 2004).

### Verweilzeit

Die Verweilzeit stellt nach ATEŞ & ERGINEL (2012) einen wichtigen Faktor zur Beeinflussung von Pyrolysemechanismen dar. Längere Verweilzeiten begünstigen die Umwandlung primärer Fragmente zu sekundären Produkten (ATEŞ & ERGINEL (2012); NEVES ET AL., 2011). Eine schnelle Abfuhr von Reaktionsprodukten mittels Spülgas ist nach ATEŞ ET AL. (2004) zur Minimierung sekundärer Reaktionen erforderlich. Verschiedene Untersuchungen zeigen jedoch, dass dies nur in gewissen Grenzen möglich ist.

Der Einsatz von Spülgasen sowie eine Erhöhung der Volumenströme bewirkt eine Steigerung der Kondensat- bzw. Teerausbeute; gleichzeitig sinken Koks- und Gasbildung (PHAN ET AL., 2014; PÜTÜN ET AL. 2007, 1996; ATEŞ ET AL., 2004; ONAY & KOCKAR, 2004). ONAY & KOCKAR (2004) stellten diesen Effekt sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Aufheizraten fest. Sehr hohe Durchflussraten führten sowohl in Festbett- als auch in Wirbelschichtreaktoren zu umgekehrten Effekten hinsichtlich der Kondensat- und Gasbildung (PHAN ET AL., 2014; PÜTÜN ET AL. 2007, 1996; ONAY ET AL., 2004). PHAN ET AL. (2014) geben für die Wirbelschicht einen schlechteren Wärmetransport aufgrund von größeren Gasblasen im Wirbelbett als Ursache an. Ein Rückgang der Zersetzungswasserbildung durch die Hemmung von Dehydratisierungsreaktionen instabiler Teerfragmente wurde von PHAN ET AL. (2014) und BEAUMONT & SCHWOB (1984) für die Wirbelschichtpyrolyse unter Anwesenheit eines Spül-

gases beobachtet. Konträre Ergebnisse erzielten [ATEŞ ET AL. \(2004\)](#) bei 550 °C im Festbett. [NEVES ET AL. \(2011\)](#) und [BOROSON ET AL., 1989](#) geben hingegen an, dass durch den Einsatz von Spülgasen kaum eine Beeinflussung der Spaltung von Teeren in der Gasphase eintritt. Dies zeigen auch die Ergebnisse von [XIN ET AL. \(2013\)](#) in der Wirbelschicht. Lediglich homogene Gleichgewichtsreaktionen (z. B. Reforming, Wassergas-Shift-Reaktion) können aufgrund der geringeren Partialdrücke beim Einsatz von Spülgas in verringertem Maß ablaufen ([NEVES ET AL., 2011](#)). Nach [BOROSON ET AL. \(1989\)](#) nehmen sekundäre Teerumwandlungsreaktionen insbesondere ab 500 °C deutlich zu und laufen im Folgenden sehr schnell ab. In Festbettreaktoren werden sie zudem durch kleinere Partikelgrößen und größere Betthöhen begünstigt ([NEVES ET AL., 2011](#); [BOROSON ET AL., 1989](#)).

Die Partikelverweilzeit im Reaktor sollte mindestens so hoch gewählt werden, dass der Aufheizvorgang bis zur gewünschten Endtemperatur abgeschlossen werden kann. [TRUBETSKAYA ET AL. \(2015\)](#) geben für Drahtnetzreaktoren bei Partikelgrößen  $< 0,425$  mm für Weizenstroh, Kiefernholz u. ä. eine Konversionszeit von 2 s bei 600 °C an. 5 mm Partikeln benötigen im Festbett (ca. 180 g) bei 500 °C zwischen 1,5 und 13,5 min bis zum Abschluss der Gasfreisetzung ([DI BLASI ET AL., 2010](#)).

## 2.5 Beschreibung und Vorhersage des Pyrolyseverhaltens von Biomasse

Die Abbildung und Vorhersage des Pyrolyseverhaltens sind seit langem Gegenstand des Forschungsinteresses und stellen nach [RANZI ET AL. \(2008\)](#) aufgrund des breiten Spektrums an Einsatzstoffen und Prozessbedingungen nach wie vor eine Herausforderung dar. Eine Beschreibung des komplexen und bisher nicht vollständig aufgeklärten Pyrolyseprozesses auf Grundlage von Einzelreaktionen, deren Kinetik bekannt ist bzw. ermittelt werden kann, ist daher schwierig und aufwendig ([WHITE ET AL., 2011](#)). Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl vereinfachter Modelle entwickelt, die auf diversen Annahmen beruhen, verschiedene Inputparameter benötigen und unterschiedliche Kenngrößen des Pyrolyseverhaltens abbilden können.

Bestehende Modelle lassen sich wie folgt einteilen (nach [DI BLASI, 2008](#), modifiziert):

- a. Einzelpartikelmodelle: empirisch, kinetisch, mechanistisch oder phänomenologisch,
- b. Modelle für intra- und extrapartikuläre Transportvorgänge sowie physikalische Veränderungen am Einzelpartikel,
- c. Kombinierte Modelle: Kopplung von Einzelpartikelmodellen mit Wärme- und Stofftransportprozessen unter Berücksichtigung der Erhaltungsgleichungen sowie
- d. Reaktormodelle für Festbett- und Wirbelschichtprozesse.

Nachfolgend werden Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Einzelpartikelmodelle (a.) zur Vorhersage des Pyrolyseverhaltens aufgezeigt und diskutiert.

### 2.5.1 Empirische Modelle basierend auf statistischen Methoden

Die empirische Beschreibung des Pyrolyseverhaltens von Biomassen mit Hilfe statistischer Methoden spielt nach wie vor eine bedeutende Rolle. Multivariate Analysemethoden (z. B. Regressions-, Hauptkomponentenanalyse, Neuronale Netze) sowie Methoden der deskriptiven Statistik (z. B. Korrelationen) werden zum Auffinden und zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Produktausbeuten, -eigenschaften o. ä. und Prozessbedingungen bzw. Rohstoffparametern bei der Biomassepyrolyse angewandt (s. u. a. Tab. 2.7).

Bei der Anwendung dieser Verfahren können zwei Zielstellungen unterschieden werden:

- a. **Auffinden von linearen und nichtlinearen Zusammenhängen** zwischen verschiedenen Merkmalen bzw. Reduktion auf wenige relevante Merkmale, z. B. mittels Korrelation, Cluster-, Hauptkomponentenanalyse, neuronalen Netzen oder
- b. **Vorhersage bzw. Beschreibung bestimmter Merkmale** auf Basis verschiedener Einflussgrößen z. B. durch Regressionsanalyse (nichtlineare, multiple Regression) Varianzanalyse, neuronale Netze; auf die nachfolgend eingegangen wird.

Unter Umständen kann den Methoden zur Vorhersage ein Verfahren zum Auffinden von Zusammenhängen bzw. zur Reduzierung von Einflussfaktoren vorausgehen. Korrelationen werden beispielsweise genutzt, um Beziehungen zwischen der Entstehung einzelner Produkte aufzudecken, welche auch in einem mechanistischen Zusammenhang stehen können. Eine weitere Zielstellung besteht in der vereinfachten Beschreibung komplex bestimmbarer Eigenschaften, z. B. der Ausbeute von Teer/Öl-Komponenten, durch einfach erfassbare, wie der CO- oder CO<sub>2</sub>-Ausbeute (JULIEN ET AL., 1991; FUNAZUKURI ET AL., 1988, s. Tab. 2.7).

**Lineare und nichtlineare Regressionsgleichungen** werden häufig zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Ausbeuten und seltener von Produkteigenschaften verwendet. Auch die Aufheizrate kommt als Variable vor. Einzelne Autoren versuchten zudem die Quantifizierung von Zusammenhängen mit Rohstoffparametern, wie dem Lignin- oder Cellulosegehalt. Einen Überblick zu derartigen Regressionsgleichungen und den zugrunde liegenden Daten gibt Tab. 2.7. Die Anwendbarkeit der Gleichungen ist auf den Parameterbereich der verwendeten Prozessbedingungen bzw. Einsatzstoffe beschränkt. Da häufig wenige Einsatzstoffe zugrunde liegen, ergibt sich eine gute Anpassung. Eine Validierung erfolgt i. d. R. nicht.

NEVES ET AL. (2011) integrierten in ihr Modell zur Vorhersage der kumulierten Ausbeuten verschiedener flüchtiger Spezies neben den Erhaltungsgleichungen (Masse, Energie) auch verschiedene nichtlineare Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Produktausbeuten, -zusammensetzungen und Gasheizwert (s. Tab. 2.7). Diese basieren auf Literaturdaten verschiedener Biomassen. Bei der Modellvalidierung erreichten die Autoren eine Vorhersagequalität von  $\pm 25\%$ , bei den Ausbeuten an Teer und Wasser sogar  $< 10\%$ .

**Tab. 2.7:** Ausgewählte Regressionsgleichungen für Ausbeuten und Produkteigenschaften sowie deren Datengrundlage

Methode/Quelle	Datengrundlage	Gleichung	R <sup>2</sup>	Einsatzstoffe	Prozessbedingungen
verschiedene Produkt- ausbeuten als f(CO, CO <sub>2</sub> ) in <sup>a</sup>	experimentelle Daten (Mikro-WS, Drahtnetz), tw. aus Literatur	$A_i = B_i \cdot A_{CO}^{C_i}$ i=H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (C2-C4), Aceton, Benzen, Furan, MeOH, Acetaldehyd, Acrolein $A_j = D_j \cdot A_{CO_2}$ j=H <sub>2</sub> O, Buttersäure, 2-Methylfuran, Toluol, Furfural	0,769–0,990 0,818–0,972	Cellulose (CMC, Pulver, Filterpapier)	350–800 °C, 0,5–20 bzw. 60000 K/min, 1–20 s
verschiedene Produkt- ausbeuten als f(CO, CO <sub>2</sub> ) in <sup>b</sup>	experimentelle Daten (Vakuum- pyrolyse)	$A_i = B_i + C_i \cdot A_{CO}^*$ i=Levoglucosan, Glucose, HAA, Essig-, Propionsäure, HMF $A_j = D_j + E_j \cdot A_{CO_2}^{**}$ j=Koks, ZW, Ameisen-, Lävulinsäure	0,940–0,989 0,94–0,98	Cellulose (un-, säurebehandelt)	0,11 ≤ A <sub>CO</sub> ≤ 0,41 (4,01 <sup>*</sup> ) 0,17 ≤ A <sub>CO2</sub> ≤ 0,85 (8,85 <sup>**</sup> ) 210–525 °C, 2–16 K/min, 180 min, 130 Pa
lineare, nichtlineare Regression, Koks-, Bioöl- ausbeute, als f(T) in <sup>c</sup>	experimentelle Daten (Festbett- Rohrreaktor, durchströmt, N <sub>2</sub> )	$A_{Koks} = 147,296 - 20,2472 \cdot \ln(T)$ $A_{Kond} = -27,9539 + 0,220498 \cdot T - 0,0001815 \cdot T^2$ $A_{Koks} = 59,62 - 13,045 \cdot \ln(HR) + 1,014 [\ln(HR)]^2$ $A_{Kond} = -15,55 + 14,48 \cdot \ln(HR) - 1,07 [\ln(HR)]^2$	0,935 0,940 0,808 0,910	Hainbuche, 0,425–1,25 mm	300–800 °C bei 500 K/min
lineare Regression, Ausbeute, H <sub>2</sub> O, Koks- zusammensetzung als f(T) in <sup>d</sup>	experimentelle Daten (Festbett- reaktor)	$H_{O,Koks} = m_1 \cdot T + n_1$ in MJ/kg $C, C_{fix}, FB, O, H(char) = m_2 \cdot T + n_2$ $A_{Koks} = 85,08 - 0,105 \cdot T + 0,000051 \cdot T^2$	0,995–0,999 0,740–0,962 0,999	diverse Biomasse Haselnusschalen	197–777 °C 277–777 °C
nichtlineare Regression, C, H, O von Koks und Teer, H <sub>U,Gas</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /CO als f(T) in <sup>e</sup>	experimentelle Daten (div. Reaktoren) aus Literatur	$A_{H_2}/A_{CO} = 3 \cdot 10^{-4} + 0,0429/(1 + (T/632)^{-7,23})$ $A_{CH_4} = -2,18 \cdot 10^{-4} + 0,146 \cdot A_{CO}$ $H_{U,Gas} = -6,23 + 2,47 \cdot 10^{-2} \cdot T$ Koks: $x_{C,H,O}/x_{C,ES} = m_1 + n_1 \cdot \exp^{-o_1 \cdot T}$ Teer/Öl: $x_{C,H,O}/x_{C,ES} = m_2 + n_2 \cdot T$	0,73 0,88 0,78 0,56–0,75 0,06–0,07	diverse Biomassen, s. <sup>e</sup>	350–1000 °C ≥ 0,55 kg CO/kg ES (waf) 300–900 °C 250–1000 °C 250–1000 °C
lineare Regression, k als f(T) bzw. f(O/C, O/H, H/C, O) in <sup>f</sup>	experimentelle Daten (Fallrohr- reaktor)	k...Geschwindigkeitskonstante $k = B \cdot T + C$ $k = D \cdot (O/C; O/H; H/C; x_O) + E$	0,947–0,999 0,378–0,998	div. Biomasse, Braun-, Steinkohle Braun-, Steinkohle	600–1600 °C 1000, 1600 °C
lineare Regression A <sub>Koks</sub> als f(Lignin) in <sup>g</sup>	Daten (TGA) aus Literatur	$A_{Koks} = 0,248 \cdot x_{LIG} + 0,105$	k. A.	24 Biomassen, 7 Mischungen CEL+LIG	800 bzw. 900 °C bei 10 K/min
Ausbeute, Energieverteilung E, H <sub>U</sub> für Koks, Kond, Gas als f(T) in <sup>h</sup>	experimentelle Daten (Festbett)	$AP = m \cdot (x_{CEL}/x_{LIG})^{n_1} \cdot x_{Asche}^{n_2} \cdot x_{Si}^{n_3}$ Koks: $H_U, E = m \cdot x_{LIG}^{n_1} \cdot x_{Asche}^{n_2} \cdot x_{Si}^{n_3}$ Kond, Gas: $H_U, E = m \cdot x_{CEL}^{n_1} \cdot x_{LIG}^{n_2} \cdot x_{Asche}^{n_3}$	0,87–0,99 0,99 0,96–0,99	Erduusschalen, Reispelzen, Kokosnussbast, Maiskolben, Holz	500 °C, Schnellaufheizung, 10–25 g

<sup>a</sup> FUNAZUKURI ET AL. (1988), <sup>b</sup> JULIEN ET AL. (1991), <sup>c</sup> ATEŞ & ERGINEL (2012), <sup>d</sup> ARIN & DEMIRBAS (2004), <sup>e</sup> NEVES ET AL. (2011), <sup>f</sup> BRADLEY ET AL. (2011)<sup>g</sup> HASHIMOTO ET AL. (2011), <sup>h</sup> RAVEENDRAN & GANESH 1996b, 1996a



GHASHGHAEE (2015) nutzte die **multiple Regression** zur Vorhersage der Ausbeuten und des Schwefelgehaltes im Flüssigprodukt beim thermischen Cracken von Erdöldestillationsrückständen in Abhängigkeit von je drei Prozess- und Einsatzstoffparametern. Als Datengrundlage diente eine umfassende Zusammenstellung von Literaturwerten. Wie NEVES ET AL. (2011) ermittelten auch GHASHGHAEE (2015) die am besten geeigneten Regressionsgleichungen mittels Trial-&-Error auf Basis des höchsten  $R^2$ -Wertes. GHASHGHAEE (2015) ermittelte hohe Bestimmtheitsmaße (0,84–0,99) bei einem breiten Anwendungsbereich der Gleichungen.

Die **Regressionsanalyse** mit einem quadratischen Modell wurde von CHAN ET AL. (1988) zur Beschreibung der Abhängigkeiten der Produktausbeuten bei der Einzelpartikelpyrolyse von Kiefernholz von der Partikeldicke und -dicke, der Faserorientierung, dem Wärmestrom und der Feuchte verwendet. Diese Vorgehensweise wurde später von LAI & KRIEGER-BROCKETT (1993) für die Pyrolyse von RDF (Refuse derived fuel) aufgegriffen, wobei vier Stoffgruppenanteile als weitere Parameter berücksichtigt wurden. Sowohl CHAN ET AL. (1988) als auch LAI & KRIEGER-BROCKETT (1993) erzielten Bestimmtheitsmaße zwischen 0,6 und 1,0. CHAYAPORN ET AL. (2015) wählten ein kubisches Modell für die Beschreibung der Einflüsse von CEL, HC und LIG auf die kinetischen Parameter ( $E_A$ ,  $k_0$ ,  $n$ ) bei der Flüchtigensfreisetzung (TGA), um die Wechselwirkungen zwischen den drei Stoffgruppen berücksichtigen zu können. Aus 13 Versuchen an synthetischen Biomasse-mischungen wurden Regressionsgleichungen mit 10 Koeffizienten ermittelt, wobei eine gute Beschreibung erreicht werden konnte ( $R^2$  für  $E_A$ ,  $k_0 \geq 0,95$ ; für  $n \geq 0,79$ ).

Die von CHAYAPORN ET AL. (2015), LAI & KRIEGER-BROCKETT (1993) und CHAN ET AL. (1988) verwendete Methodik setzt eine statistische Versuchsplanung voraus, welche insbesondere bei vielen Einflussfaktoren einen großen experimentellen Aufwand bedeuten kann. Einen Vorteil stellt die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Variablen dar.

**Neuronale Netze** werden im Bereich der Biomassepyrolyse selten angewendet. LI ET AL. (2013) nutzten dieses Verfahren für die Vorhersage der Ausbeute und der Energieeinbindung im Teer in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen bei der Vakuumpyrolyse von Rapsstroh. Die Datengrundlage bildeten 28 Versuche (inkl. Validierungsexperimente), wobei die Bedingungen mittels statistischer Versuchsplanung erstellt wurden. Mit einem trainierten neuronalen Netz wurde eine sehr gute Vorhersagequalität von  $\pm 5$  % erreicht.

Multivariate Methoden eignen sich zur Ermittlung von qualitativen und quantitativen Zusammenhängen zwischen Variablen. Insbesondere die Regressionsanalyse stellt ein einfaches Verfahren zur mathematischen Beschreibung von Abhängigkeiten zwischen zwei oder mehreren Einflussfaktoren auf Produktausbeuten und -eigenschaften bei der Biomassepyrolyse dar. Häufig werden hohe Bestimmtheitsmaße erreicht, da durch Trial & Error in den meisten Fällen ein passendes Modell gefunden werden kann. Für die Berücksichtigung der Abhängigkeiten

von mehreren Variablen bei der Regressionsanalyse oder den Neuronalen Netzen ist eine größere Datenbasis erforderlich, wobei die Anwendung statistischer Versuchspläne sinnvoll ist. Deren Anwendung ist jedoch genau zu prüfen, da unstetige Einflüsse bei der Variation der Variablen gegebenenfalls nicht berücksichtigt werden. Die Einteilung in Trainings-, Test- und Validierungsdaten kann zur Verbesserung der Vorhersagequalität und zum Verhindern einer Überbestimmung beitragen ([GHASHGHAEE, 2015](#)).

### 2.5.2 Kinetische Modelle

Zur Beschreibung der Biomassepyrolyse existiert eine Vielzahl kinetischer Modelle. Einen Überblick geben die Arbeiten von [WHITE ET AL. \(2011\)](#) und [DI BLASI \(2008\)](#). Die Vorgänge bei der Pyrolyse werden entweder als simultan ablaufende konkurrierende bzw. Parallelreaktionen, als Folgereaktionen oder als eine Mischung aus beiden betrachtet ([WHITE ET AL., 2011](#)). Die Temperaturabhängigkeit wird i. d. R. über den Arrheniusansatz berücksichtigt. Mitunter finden auch Modelle mit verteilten Aktivierungsenergien, sog. Distributed Activation Energy Modelle (DAEM), Anwendung (z. B. in [CAI ET AL., 2007](#); [VÁRHEGYI, 2007](#)). Für die Ermittlung der experimentellen Daten wird häufig die Thermogravimetrische Analyse (TGA, TG-EGA) verwendet, weshalb nur die Beschreibung globaler (Freisetzung der Gesamtflüchtigen) oder semi-globaler Mechanismen möglich ist ([DI BLASI, 2008](#)).

[WHITE ET AL. \(2011\)](#) sehen die Anwendbarkeit kinetischer Daten für die Vorhersage der Produktausbeuten bei der Pyrolyse von Biomassen aufgrund der anhaltenden Variationen in den Werten für  $E_A$ ,  $k$  und  $n$  unabhängig vom verwendeten Modell kritisch. [WHITE ET AL. \(2011\)](#) postulieren: „the unpredictability of the results [...] illustrates the frustrating inability to use kinetic parameters for anything other than providing local comparisons of the thermal stability of identical processes.“ Das bedeutet, dass eine generalisierte Vorhersage von Produktausbeuten und Konversionszeiten auf Basis der kinetischen Parameter aktuell nicht möglich ist. Dies wird von [DI BLASI \(2008\)](#) bestätigt. Als Gründe werden u. a. Wärme- und Stofftransportlimitierungen, die physikalische und chemische Heterogenität der Biomassen, systematische Fehler bei der Bestimmung der kinetischen Parameter sowie die nicht standardisierte Auswertung mit Hilfe numerischer Methoden angeführt ([BIAGINI & TOGNOTTI, 2014](#); [WHITE ET AL., 2011](#); [DI BLASI, 2008](#); [VÁRHEGYI, 2007](#)). Für Messungen im kinetischen Bereich sollten langsame Aufheizraten und sehr kleine Probemassen angewendet werden ([DI BLASI, 2008](#)). [RANZI ET AL. \(2008\)](#) sehen die Nutzung angepasster Versuchsbedingungen für die Bestimmung kinetischer Daten kritisch, da Abweichungen zu den Gegebenheiten in technischen Reaktoren bestehen (s. auch [DI BLASI, 2008](#)). Nach [DI BLASI \(2008\)](#) sollte die Kopplung von kinetischen Modellen mit Transportphänomenen eine Vorhersage der Konversionszeit und der Produktausbeuten bei variierenden Prozessbedingungen möglich machen.



### 2.5.3 Modelle auf Basis der Stoffgruppenzusammensetzung

Die Beschreibung des Pyrolyseverhaltens von Biomasse über ihre Stoffgruppenzusammensetzung erfolgt häufig über **kinetische** und seltener über **phänomenologische Modelle auf Basis der Mischungsregel**. Meist werden Mehrkomponenten-Modelle mit drei parallelen, unabhängigen Reaktionen angewendet, die die Zersetzung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin repräsentieren. Die Extraktstoffe werden lediglich bei [BIAGINI & TOGNOTTI \(2014\)](#) als vierte Komponente berücksichtigt. Seltener kommen auf mehreren Reaktionen oder komplexeren Reaktionsmechanismen für die Stoffgruppen beruhende Modelle zur Anwendung (u. a. [RANZI ET AL., 2008](#); [MÜLLER-HAGEDORN & BOCKHORN, 2007](#)).

Für die Modellerstellung sind die Kenntnis der Zusammensetzung und des Reaktionsverhaltens (kinetische Parameter, Ausbeuten etc.) der Stoffgruppen in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen sowie Untersuchungen an verschiedenen Biomassen zur Validierung erforderlich. Die exakte Ermittlung der Stoffgruppenanteile ist aufwendig, weshalb häufig auf in der Literatur vorhandene Zusammensetzungen zurückgegriffen wird ([BIAGINI & TOGNOTTI, 2014](#); [COUHERT ET AL., 2009b](#)). Verschiedene Bestimmungsmethoden erschweren jedoch die Vergleichbarkeit (s. Kapitel 2.1.2, S. 12). Die formalkinetischen Parameter von CEL, HC und LIG werden entweder aus der Literatur entnommen oder experimentell bestimmt. Für die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Biopolymeren sind binäre und ternäre Mischungen der Stoffgruppen bei den Untersuchungen zu berücksichtigen (s. [CHAYAPORN ET AL., 2015](#); [COUHERT ET AL., 2009b](#); [YANG ET AL., 2006](#); [RAVEENDRAN & GANESH, 1996b](#)). Die Aussagen, ob Wechselwirkungen zwischen den Komponenten bei der Pyrolyse der Biomassen stattfinden, differieren in der Literatur (s. Abschnitt 2.3, S. 25).

Die den **kinetischen Modellen** zugrunde liegenden TGA-Daten decken zwar einen großen Bereich an Prozessparametern (270–1000 °C, 5–100 K/min) und eingesetzten Biomassen (u. a. Stroh, Bagasse, Rest-/Abfallhölzer, Nussschalen) ab, ihr gravierender Nachteil besteht jedoch darin, dass lediglich die Flüchtigensfreisetzung beschrieben werden kann. Die Vorhersagequalität ist sehr unterschiedlich. Entmineralisierte Biomassen führten bei [MÜLLER-HAGEDORN & BOCKHORN \(2007\)](#) und [MÜLLER-HAGEDORN ET AL. \(2003\)](#) zu guten Übereinstimmungen.

Dem kinetischen Modell von [RANZI ET AL. \(2008\)](#) liegt je Stoffgruppe ein Reaktionsmechanismus zugrunde. Es berücksichtigt zudem Folgereaktionen in der Gasphase. Als Inputparameter ist die Stoffgruppenzusammensetzung oder mindestens die Elementaranalyse der Biomasse erforderlich ([CUOCI ET AL., 2007a](#)). Die kinetischen Parameter stammen aus TG-FTIR- und TG-MS-Versuchen, weshalb die Produktausbeuten an Gas, Teer, Wasser, Koks sowie verschiedener gasförmiger Spezies und kondensierbarer Spaltprodukte aus der Cellulose- und Ligninzersetzung betrachtet werden können. Weder [RANZI ET AL. \(2008\)](#) noch [CUOCI ET AL. \(2007a, 2007b\)](#) kamen über die Abbildung grundsätzlicher Trends für die Ausbeuten in Abhängigkeit

von den Prozessbedingungen hinaus. [RANZI ET AL. \(2008\)](#) sehen eine grundsätzliche Anwendbarkeit des Modells auf verschiedene Reaktoren und Prozessbedingungen, weisen aber auch auf notwendige Verbesserungen durch maßgeschneiderte Experimente hin.

Modelle auf Basis der **Mischungsregel**, die nicht auf TGA-Daten beruhen, sind in der Literatur selten zu finden. [COUHERT ET AL. \(2009a, 2009b\)](#) versuchten eine Beschreibung der Gasausbeute und -zusammensetzung für verschiedene Biomassen auf Basis der Gehalte an CEL, HC und LIG bei der Flashpyrolyse im Fallrohrreaktor (950 °C, 2 s). Nach [COUHERT ET AL. \(2009b\)](#) verhinderten Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und eine Beeinflussung durch anorganische Bestandteile eine genaue Vorhersage der Ausbeuten auf Basis der Mischungsregel (Abweichungen von  $\pm 25$  %). [RAVEENDRAN & GANESH \(1996b\)](#) geben die gleichen Gründe für die Abweichungen von 0,5 und 73 % bei der Vorhersage von Koks-, Kondensat- und Gasausbeute für die Pyrolyse biogener Reststoffe im Festbettreaktor. Auch der Versuch von [CAGNON ET AL. \(2009\)](#), die Koks- und Gasausbeute und den Abbrand bei der Aktivierung mit Wasserdampf bei der Aktivkohsherstellung aus biogenen Reststoffen auf Grundlage der Mischungsregel zu beschreiben, führte zu Abweichungen von 6–26 % bzw. 7–71 %.

Bisher existiert kein Modell, welches Pyrolyseproduktverteilung und -eigenschaften für verschiedene Biomassen auf Basis von Zusammensetzung und Pyrolyseverhalten der Stoffgruppen zufriedenstellend vorhersagen kann. Die Gründe liegen u. a. in Strukturveränderungen der kommerziell erhältlichen Stoffgruppen gegenüber den nativen Komponenten und damit veränderten kinetischen Parametern, dem Einfluss anorganischer Bestandteile, dem Auftreten von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und u. U. dem Einfluss des Extraktstoffgehaltes, der in den meisten Fällen zu den Hemicellulosen gerechnet wird ([COUHERT ET AL. 2009a, 2009b](#); [MÜLLER-HAGEDORN ET AL., 2003](#)).

#### 2.5.4 Netzwerkpyrolysemodelle

Netzwerkpyrolysemodelle wurden ursprünglich zur Beschreibung des Pyrolyseverhaltens von verschiedenen Kohlen und für ein breites Spektrum an Prozessbedingungen entwickelt. Sie basieren auf der Depolymerisation der makromolekularen Kohlestruktur in kleinere Fragmente, wovon ein Teil später zur Koks- und Gasbildung beiträgt. Modelle, welche für die Beschreibung der Biomassepyrolyse weiterentwickelt wurden, sind:

- das bioFLASHCHAIN-Modell (bioFlashDistillation ChainStatistics) von [NIKSA \(2000\)](#) basierend auf dem FlashChain-Modell von [NIKSA & KERSTEIN \(1991\)](#),
- das bioCPD-Modell (bioChemical-Percolation-Devolatilization-Modell) von [SHENG & AZEVEDO \(2002\)](#) bzw. [FLETCHER ET AL. \(2012\)](#) basierend auf dem CPD-Modell von [GRANT & PUGMIRE \(1989\)](#) und

- das FG-Biomass-Modell (Functional Group Biomass) von CHEN ET AL. (1998) basierend auf dem FG-DVC-Modell (Functional Group – Depolymerization Vaporization Cross-linking) von SOLOMON ET AL. (1988).

Eine Übersicht zu Input- und Outputparametern sowie Validierungsbereichen der Modelle gibt Tab. A.2 im Anhang A. Die Ermittlung der benötigten kinetischen Parameter zur Beschreibung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen erfolgt durch die Anpassung an vorhandene experimentelle Daten aus der Literatur (bioCPD-, bioFlashChain-Modell) bzw. aus TG-FTIR-Messungen (FG-Biomass-Modell). Die notwendigen Strukturparameter der Biomassen können aufwendig mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (dt. magnetische Kernresonanzspektroskopie) bestimmt oder über vorhandene Korrelationen aus der Stoffgruppenzusammensetzung bzw. der Immediat-/Elementarzusammensetzung berechnet werden.

Die größte Bandbreite an Parametern kann mit dem bioFlashChain-Modell mit integriertem sekundären Teer cracking und Rußbildung vorhergesagt werden (s. Tab. A.2 im Anhang A). Die Vorhersage beschränkt sich jedoch auf die Primärpyrolyse mit sehr schnellen Aufheizraten bzw. auf die spontane sekundäre Umsetzung, wie z. B. in Flammen (NIKSA, 2013). Das FG-Biomass-Modell ist für niedrige Aufheizraten validiert und liefert dort gute Ergebnisse. Nicht abbildbar sind, neben der  $\text{H}_2$ -Freisetzung, konkurrierende Reaktionen bei der Gas- und Teerbildung im Hinblick auf Sekundärreaktionen (JONG ET AL., 2007). Die Limitierung des bioCPD-Modells liegt darin, dass eine Vorhersage der gebildeten Gaskomponenten nicht möglich ist. CHEN ET AL. (1998) und NIKSA (2000) sehen Optimierungsbedarf bei der Berücksichtigung katalytischer Einflüsse durch anorganische Bestandteile, die zur Beeinflussung der Vorhersagequalität führen können.

Netzwerkpyrolysemodelle können Trends der Produktausbeuten (tlw. auch der Eigenschaften) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit qualitativ vorhersagen. Die Vorhersagequalität hängt jedoch stark von den zugrunde gelegten kinetischen Parametern ab. Eine Vorhersage unabhängig von Einsatzstoff, Prozessbedingungen und Reaktorprinzip ist nicht möglich.

## 2.6 Schlussfolgerungen

Verschiedene Biomassen variieren in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen hinsichtlich Art und Gehalt der anorganischen Bestandteile sowie der Stoffgruppenzusammensetzung (CEL, HC, LIG, Pek, Extraktstoffe). Auch die Strukturen der Biopolymere, insbesondere der Hemicellulose und des Lignins, unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Biomasseart. Innerhalb der jeweiligen Biomassegruppen bestehen hingegen Analogien.

Unter den vielfältigen rohstofflichen und verfahrenstechnischen Einflussgrößen auf die Biomassepyrolyse stellen die Stoffgruppenzusammensetzung, Art und Gehalt anorganischer Bestandteile und die Temperatur die dominierenden Parameter dar. Während qualitative Zusammen-

hänge zwischen Rohstoffparametern und Pyrolyseverhalten in zahlreichen Arbeiten untersucht werden, erfolgt kaum eine Quantifizierung auf Grundlage von Regressionsgleichungen.

Für die mathematische Beschreibung der Biomassepyrolyse existieren verschiedene Modellansätze. Eine Berücksichtigung aller Produktausbeuten (tlw. auch der Zusammensetzung) erfolgt im Wesentlichen in sog. Netzwerkmodellen und in einigen empirischen Ansätzen auf Basis der Regressionsanalyse oder von Neuronalen Netzen. Die Vorhersagequalität ist bei den Netzwerkmodellen stark von den zugrunde liegenden kinetischen Parametern und Prozessbedingungen abhängig. Sie eignen sich zur qualitativen Vorhersage von Trends und können bei bestimmten Prozessbedingungen gute Ergebnisse erzielen. Regressionsgleichungen werden häufig zur Beschreibung der temperaturabhängigen Verläufe von Ausbeuten verwendet, seltener auch für Produkteigenschaften oder Rohstoffabhängigkeiten. Eine Validierung mit weiteren Daten oder die Überprüfung der Übertragbarkeit erfolgt nicht. Die Anwendung statistischer Methoden auf Grundlage konsistenter Datensätze aus experimentellen Untersuchungen erscheint als der vielversprechendste Ansatz zur Beschreibung der Biomassepyrolyse.

Es wurde zwar ein Vielzahl von kleintechnischen Versuchsanlagen für die experimentelle Untersuchung der Biomassepyrolyse entwickelt, trotzdem finden sich nur wenige geschlossene Datensätze, die neben verschiedenen Rohstoffparametern auch umfassende Informationen zu Masse- und Elementbilanzen sowie weiteren Produkteigenschaften bei der Pyrolyse unterschiedlicher Biomassen unter variierenden Prozessbedingungen bereitstellen. Der Großteil der Arbeiten betrachtet lediglich Teilaspekte der Biomasse bezüglich ausgewählter Einsatzstoffe, Prozessbedingungen und Produkte. Zudem können erhebliche Einflüsse von Sekundärreaktionen auf das Produktspektrum rohstoffbezogene Effekte überlagern, wodurch die Übertragung auf andere Reaktordesigns stark eingeschränkt werden kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe einer für die vollständige Bilanzierung und Produktgewinnung optimierten Versuchsanlage konsistente Datensätze zu Produktausbeuten, -zusammensetzungen und weiteren -eigenschaften für verschiedene Biomassen und Prozessbedingungen zu erzeugen. Für die Identifizierung der rohstofflichen Einflussparameter ist eine umfassende Charakterisierung der Einsatzstoffe erforderlich. Auf dieser Basis sind quantifizierbarer Zusammenhänge in Form von Gebrauchsgleichungen abzuleiten und anhand weiterer Daten zu validieren sowie hinsichtlich ihrer Prognoseeignung zu überprüfen.

### 3 Untersuchungsmethodik

Im Folgenden werden die untersuchten Biomassen eingeführt, die zu deren Charakterisierung verwendeten brennstofftechnischen, chemisch-strukturellen und physikalischen Methoden benannt sowie, falls erforderlich, genauer erklärt. Die Ergebnisdarstellung zur Charakterisierung der Biomassen erfolgt in einem separaten Kapitel (4). Den Hauptteil des folgenden Kapitels bilden die Vorgehensweise bei der Konzeption und bei der Optimierung der Bilanzapparatur für die Biomassepyrolyse, die Darstellung ihres endgültigen Aufbaus sowie Erklärungen zur Versuchsdurchführung und Produktanalytik. Vervollständigt werden die Ausführungen durch Angaben zur Bilanzierung des Pyrolyseprozesses einschließlich der zugehörigen Bilanzannahmen sowie einer qualitativen Fehlerbetrachtung.

#### 3.1 Einsatzmaterialien und deren Charakterisierung

##### 3.1.1 Biomassen und Vorbehandlung

Für die Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten in Abhängigkeit von rohstofflichen und verfahrenstechnischen Parametern wurden 24 Einsatzstoffe ausgewählt und dabei verschiedene Vertreter aus der Gruppe der holz- und halmgutartigen Biomassen (Ernterückstände, Ölpflanzen, silierte Anbaubiomasse) berücksichtigt. Auch biogene Verarbeitungsrückstände, zwei Torfproben sowie die Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin waren Gegenstand der Untersuchungen. Die Biomasseproben wurden im Zeitraum zwischen 2006 und 2010 beschafft. Ausnahmen bilden das Waldrestholz WRH, die Rinde RI und die Torfpellets TO-P, die noch Altbestände aus dem Zeitraum 1999–2004 darstellten. Übersichten zu den genauen Bezeichnungen, der Herkunft und der Beschaffenheit im Anlieferungszustand der verwendeten Rohstoffe finden sich in Tab. 3.1 und Tab. 3.2. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird zur Identifizierung der einzelnen Proben mit den angegebenen Abkürzungen gearbeitet.

In technischen Pyrolyseprozessen wird üblicherweise von einem getrockneten Brennstoff (Wassergehalt  $< 20$  Ma.-%) ausgegangen, da feuchte Biomasse nur begrenzt lagerfähig ist, die Verdampfung des im Brennstoff enthaltenen Wassers im Prozess einen hohen Energieaufwand bedeutet und die Qualität der Kondensate herabgesetzt wird. Bezüglich der Korngröße des Brennstoffes ergeben sich je nach Prozess üblicherweise Variationen zwischen 0,1 mm (Staub) und 350 mm (Hackschnitzel). Insbesondere im Hinblick auf die Minimierung von sekundären Reaktionen und die Realisierung einer schnellen Aufheizung wurde der Fokus für die Untersuchungen auf Korngrößen im mm-Bereich gelegt.

**Tab. 3.1:** Übersicht zu Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Rohstoffe (1)

Probenbezeichnung	interne Nr.	Liefer- zustand	Herkunft	Abk.
<i>Holzartige Biomasse</i>				
Sägerestholz (Fichte, rindenfrei)	2276	Pellet	PTG Flurstedt, Apolda	SRH-FI
Waldrestholz (Fichte mit Rinde)	2472	Hackgut	Schwarzwassertal Sägewerk & Holzbau KG, Marienberg	WRH
Sägerestholz (Buche, rindenfrei)	2309	Späne, feucht	Pollmeier, Kreuzburg	SRH-BU
Pappel (Kurzum- trieb, 3-jährig)	2469	stückig, feucht	KUP Krummenhennersdorf <sup>a</sup>	KU-P
Rinde (Nadelholz)	2722	Hackgut	Altbestand	RI
<i>Biopolymere</i>				
Fichtesulfitzellstoff	2621	Platte	PTS, Heidenau	FSZ
Xylan (Birkenholz)	2664	Pulver	Sigma-Aldrich Co. LLC	XY
Alkali-Lignin	2623	Pulver	Sigma-Aldrich Co. LLC	A-LIG1
	2665	Pulver	Sigma-Aldrich Co. LLC	A-LIG2
<i>Torf</i>				
Torf	1981	Pellet	Fels Werke GmbH	TO-P
Torf	2808	faserig, feucht	Sebastiansberg, Tschechien (Rašelina Sobeslav AS)	TO-F

<sup>a</sup> Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft

## Zerkleinerung und Fraktionierung

Durch Probeteilung nach den in DIN 51900 beschriebenen Methoden wurden zunächst repräsentative Proben für die verschiedenen Untersuchungen (Charakterisierung, Pyrolyseverhalten) aus den vorhandenen Gesamtproben entnommen. Die repräsentativen Biomasseproben wurden in einer Schneidmühle (*SM300, Retsch GmbH*) stufenweise (Siebweiten: 10, 6, 4, 2 mm) zerkleinert. Für die Aufbereitung auf Analysenfeinheit ( $< 200 \mu\text{m}$ ) erfolgte anschließend die Zerkleinerung in einer Ultrazentrifugalmühle (*ZM200, Retsch GmbH*) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Das Material aus dem Siebdurchgang bei 2 mm wurde für die Versuche im Festbett eingesetzt. Diese Auswahl erfolgte, um die Durchströmbarkeit der Festbettschüttung zu gewährleisten und die Temperaturgradienten innerhalb der Partikel zu verringern. Für Versuche zur Variation der Partikelgröße wurden aus dem Siebdurchgang 10 mm die Fraktionen  $< 1,25$ ,  $1,25\text{--}2$ ,  $2\text{--}3,15$  und  $3,15\text{--}5$  mm abgetrennt. Alle aus den verschiedenen Biomassen hergestellten Proben wurden für die Pyrolyseversuche im Festbettreaktor im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet.

**Tab. 3.2:** Übersicht zu Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Rohstoffe (2)

Probenbezeichnung	interne Nr.	Liefer- zustand	Herkunft	Abk.
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>				
Weizenstroh	2275	Pellet	PTG Flurstedt, Apolda	WS-P1
Weizenstroh	2762	Pellet	Holzhandel Neu-Amerika, Schlettau	WS-P3
Weizenstroh, grau	2297	Pellet	PTG Flurstedt, Apolda	WSgr
Rapsstroh	2386	Halme	TLL, <sup>a</sup> Dornburg	RS
Landschaftspflegeheu	2480	Brikett	PTG Flurstedt, Apolda	LPH
Miscanthus	2721	Häcksel	Landwirtschaftszentrum Eichhof, Bad Hersfeld	MIS
Triticale-Ganzpflanze	2471	Pellet	PTG Flurstedt, Apolda	TGP
<i>Ölpflanzen</i>				
Iberischer Drachenkopf	2470	Pellet	PTG Flurstedt, Apolda	DK
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>				
Grassilage	2365	Pellet		GS
Roggen-Ganzpflanzensilage	2473	Pellet	CUTEC-Institut,	RGPS
Grünschnittroggensilage	2474	Pellet	Clausthal-Zellerfeld	GRS
Maissilage	2475	Pellet		MS
<i>Verarbeitungsrückstände</i>				
Apfeltrester	2599	Pellet	–	AT
Gärrest	2650	Pellet	–	GR1

<sup>a</sup> Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft

## Entmineralisierung

Um den Einfluss der in den Biomassen enthaltenen anorganischen Bestandteile auf das Pyrolyseverhalten zu untersuchen, wurden ausgewählte Biomasseproben (WS-P1, WRH, MS) durch Behandlung mit verdünnter Säure entmineralisiert. Die Entmineralisierung erfolgte nach dem Verfahren von [VAMVUKA ET AL. \(2006\)](#) am Material < 2 mm, d.h. an der Korngröße, die auch bei den späteren Pyrolyseversuchen verwendet wurde. Die Biomasse wurde dazu für 1 h mit verdünnter Salzsäure (1:1) behandelt. Das sich anschließende Spülen der Probe mit deionisiertem Wasser erfolgte solange, bis die Chlorkonzentration im Waschwasser auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze (Nachweis mittels Ionenchromatographie) abgesunken war. Auf eine vollständige Entmineralisierung (Entfernung von Silizium und Aluminium) der Biomasseproben durch eine Behandlung mit Flusssäure wurde verzichtet, da dies zu starken Veränderungen in der Biomassestruktur geführt hätte. Die entmineralisierten Proben wurden vor den jeweiligen Untersuchungen für 4 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 3.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die in Kapitel 3.1.1 genannten Biomassen wurden hinsichtlich ihrer brennstofftechnischen, chemisch-strukturellen und physikalischen Eigenschaften untersucht. Die ermittelten Parameter sowie die dafür verwendeten Charakterisierungsmethoden sind in den Tab. 3.3 und Tab. 3.4 zusammengefasst.

**Tab. 3.3:** Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung brennstofftechnischer Parameter der verwendeten Einsatzstoffe

Parameter/ Gehalte	Analysenverfahren/ Berechnung	Gerät	Norm/ Methode	Einsatzmaterial
Wasser (roh)	Immediatanalyse, Destillation mit Xylen	–	DIN 51718	Analysenprobe < 2 mm
Wasser (an)	Immediatanalyse, Ofentrocknung	–	DIN 51718	Analysenprobe < 0,2 mm
Asche 550 °C	Immediatanalyse	–	nach DIN 51719 <sup>a</sup>	Analysenprobe < 0,2 mm
Flüchtige Bestandteile	Immediatanalyse	–	DIN 51720	Analysenprobe < 0,2 mm
Fixer Kohlenstoff	Immediatanalyse, Differenzbildung	–	DIN 51734	–
C, H, N	Elementaranalyse	vario Macro CHNS, Elementar Analysensysteme GmbH	DIN 51732	Analysenprobe < 0,2 mm
Schwefel, gesamt	Elementaranalyse	vario Macro CHNS, Elementar Analysensysteme GmbH	DIN 51724-3	Analysenprobe < 0,2 mm
Ascheschwefel	Elementaranalyse	vario Macro CHNS, Elementar Analysensysteme GmbH	nach DIN 51724-3	Asche 550 °C
verbrennlicher Schwefel	Elementaranalyse, Differenzbildung	–	–	–
Sauerstoff	Elementaranalyse, Differenzbildung	–	DIN 51733	–
Ascheelemente	Röntgenfluoreszenz- analyse (RFA)	S8 Tiger, Bruker AXS GmbH	DIN 51729-10	Asche 550 °C, < 0,063 mm
Phasenbestand Asche	Röntgendiffrakto- metrie (RDA)	D8 Discover, Bruker AXS GmbH	Hausmethode	Asche 550 °C, < 0,063 mm
Ascheschmelz- verhalten <sup>b</sup>	Erhitzungsmikroskopie	Leitz-Erhitzungsmikroskop EM-201, Hesse Instruments	DIN 51730	Asche 550 °C, < 0,063 mm
Brennwert	Bombenkalorimetrie, adiabatisch	C5003, IKA®-Werke GmbH & Co. KG	DIN 51900-3	Analysenprobe < 0,2 mm
Heiwert	Berechnung	–	DIN 51900-1	–
Masseverlust $m/m_0=f(T)$	TGA	STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb	Hausmethode	< 2 mm

<sup>a</sup> Aschegehaltsbestimmung bei 550 °C (s. DIN EN 14775)

<sup>b</sup> Bestimmung unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen; Ermittlung Sinterbeginn, Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel-, Fließtemperatur



**Tab. 3.4:** Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung chemisch-struktureller und physikalischer Parameter der verwendeten Einsatzstoffe

Parameter/ Gehalte	Analysenverfahren/ Berechnung	Gerät	Norm/ Methode	Einsatzmaterial
<i>Chemisch-strukturelle Parameter</i>				
Stoffgruppenzusammensetzung <sup>a</sup>	Aufschluss: nasschemisch <sup>b</sup> Bestimmung: gravimetrisch, chromatographisch <sup>b</sup>	HPLC <sup>c</sup> -System mit RI-Detektor <sup>d</sup> (356-LC), Varian Inc.	Hausmethode	0,16–0,8 mm (aus < 2 mm)
<i>Physikalische Parameter</i>				
Rohdichte	Quecksilberporosimetrie	Autopore IV 9500, Micromeritics GmbH	DIN 66133, Hausmethode	repräsentative Probe < 2 mm
Reindichte	Helium-Pyknometrie	AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH	DIN 66137	repräsentative Probe < 2 mm
Porenradienverteilung <sup>e</sup>	Quecksilberporosimetrie	Autopore IV 9500, Micromeritics GmbH	DIN 66133	repräsentative Probe < 2 mm
Schüttdichte	Volumenbestimmung im Messzylinder bei bekannter Masse	–	–	repräsentative Probe < 2 mm
Partikelgrößenverteilung	dynamische Bildanalyse	Camsizer, Retsch GmbH	Hausmethode	repräsentative Probe < 2 mm
Morphologie	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Quanta 250 FEG, FEI	–	repräsentative Probe < 2 mm

<sup>a</sup> Gehalt an Extraktstoffen (Extr), säureunlöslichem Lignin (suLIG), Holocellulose (Holo-C),  $\alpha$ -Cellulose ( $\alpha$ -C), und Polysacchariden (Glucan Glu, Xylan Xyl, Galactan Gal, Arabinan Ara, Rhamnan Rha, Mannan Man)

<sup>b</sup> weitere Informationen s. Abb. 3.1

<sup>c</sup> High-Performance-Liquid-Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)

<sup>d</sup> Refraction-Index-Detector (Brechungsindexdetektor)

<sup>e</sup> Ermittlung des Gesamt-, Makro- und Mesoporenvolumens, Berechnung des Mikroporenvolumens

### Brennstofftechnische und Physikalische Parameter

Für die röntgenografischen Untersuchungen (RFA, RDA) wurde die bei 550 °C aus den Einsatzstoffen hergestellte Asche in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen. Die röntgendiffraktometrische Analyse erfolgte an diesen Proben bei Raumtemperatur.

Für alle Biomassen wurden ergänzende thermogravimetrische Untersuchungen (TG-DSC) durchgeführt, um die im Festbett erzielten Koksausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur einordnen zu können. Neben der Masseverlustkurve ( $m/m_0$ ) ergaben sich zudem Hinweise auf die Wärmetönung des Pyrolyseprozesses.

Die Versuchsbedingungen sind Tab. B.1 im Anhang B.1 zu entnehmen. Für die Versuche wurden repräsentative Teilmengen der Körnung < 2 mm hergestellt, im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C für 24 h getrocknet und anschließend im Exsikkator aufbewahrt. Die Wahl der groben Körnung erfolgte bewusst, um vergleichbare Bedingungen zum Festbettreaktor zu gewährleisten. Die Aufheizrate von 50 K/min (maximale Aufheizrate des Gerätes) wurde gewählt, um

in eine ähnliche Größenordnung wie bei den Untersuchungen im Festbettreaktor zu gelangen. Zur Auftriebskorrektur erfolgte die Subtraktion einer Gerätebasisline mit leerem Proben- und Referenztiegel. Anhand von mehreren Messungen mit der Probe WS-P1 zeigte sich auch für die grobe Körnung eine sehr gute Wiederholbarkeit, weshalb für die weiteren Proben Einfachbestimmungen und einige stichprobenartige Doppelbestimmungen erfolgten.

Für die Auswertung der dynamischen Bildanalyse zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde auf den Partikeldurchmesser  $x_{C,\min}$  zurückgegriffen.  $x_{C,\min}$  stellt die kleinste aller maximalen Sehnen eines Partikels dar und ist mit Ergebnissen aus der konventionellen Siebanalyse (nach DIN 66165) vergleichbar. Aus der Masseverteilung  $Q_3$  wurden die charakteristischen Durchmesser bei 10, 50 und 90 Ma.-% extrahiert.

Mit Hilfe der Ergebnisse aus der dynamischen Bildanalyse wurden weiterhin die Sphärizitäten  $\psi$  für die einzelnen Partikelgrößenklassen nach Gleichung (3.1) berechnet.

$$\psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{U^2} \quad (3.1)$$

Mittels Quecksilberporosimetrie lässt sich neben dem Gesamtporenvolumen ( $PV_{\text{gesamt}}$ ) auch die Porenradialverteilung (Makro-, Meso- und Mikroporenvolumen) ermitteln, indem die Intrusionsmenge an Quecksilber mit dem relativen Druck korreliert wird. Die Einteilung der Porenklassen nach IUPAC ergibt sich wie folgt: Makroporen  $d_P > 50$  nm, Mesoporen  $2 < d_P < 50$  nm, Mikroporen  $0,4 < d_P < 2$  nm und Submikroporen  $d_P < 0,4$  nm (SING ET AL., 1985). Mikro- und Submikroporen lassen sich mittels Quecksilberporosimetrie nicht bestimmen. Das Mikroporenvolumen ( $PV_{\text{mikro}}$ ) wird bei der hier angewendeten Methode aus der Differenz zwischen Gesamtporenvolumen und Makro- ( $PV_{\text{makro}}$ ) sowie Mesoporenvolumen ( $PV_{\text{meso}}$ ) berechnet.

## Chemisch-strukturelle Parameter

Die Gehalte an Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffen (Stoffgruppenzusammensetzung) der Biomassen stellen wichtige Parameter für die spätere Korrelation mit dem Pyrolyseverhalten dar, da die Zersetzungsmechanismen der Stoffgruppen dieses maßgeblich bestimmen. Da nur teilweise standardisierte Prozeduren existieren (s. Kapitel 2.1.2, S. 6 ff.), erfolgten durch BERNDT vergleichende Untersuchungen zwischen verschiedenen Bestimmungsmethoden, um eine optimierte Vorgehensweise festzulegen (BERNDT, 2016b). Auf dieser Grundlage wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit folgende Gehalte verschiedener Stoffgruppen der Biomassen durch Anwendung von **Extraktions- und Aufschlussverfahren** bestimmt:

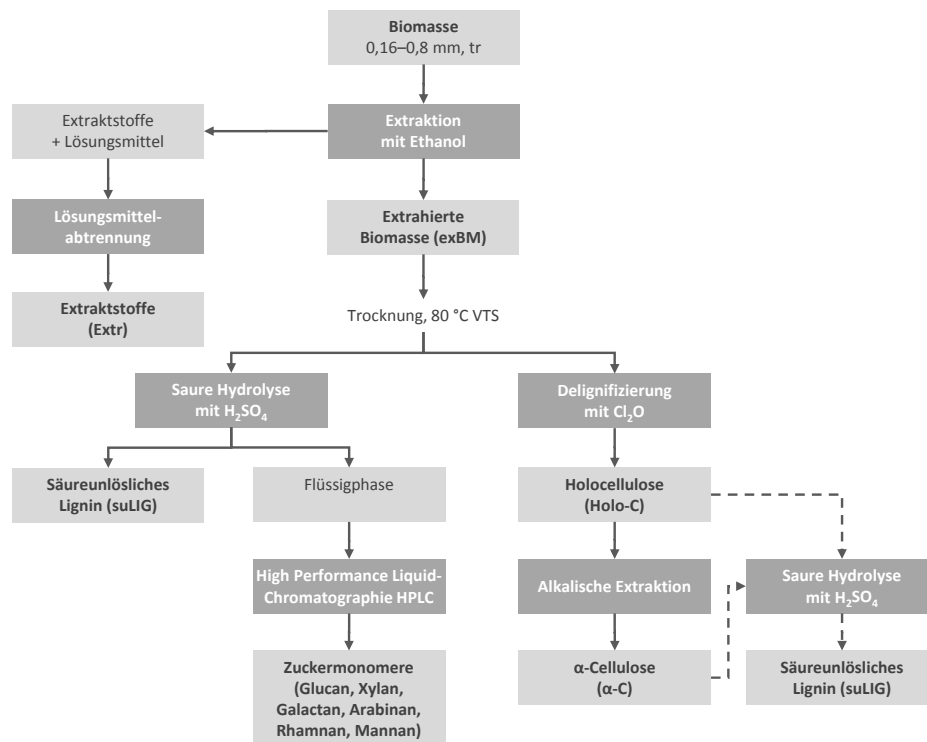
- Gehalt an Extraktstoffen (Extr) mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethanol (nach ASTM E 1690-08, 2008, modifiziert),

- Gehalt an säureunlöslichem Lignin (suLIG) durch saure Hydrolyse unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure (nach [SLUITER ET AL., 2008](#) und [TAPPI T 222 OM-02, 2006](#), modifiziert),
- Gehalt an Holocellulose (Holo-C) durch Delignifizierung mit Chlordioxid (nach [CARRIER ET AL., 2011](#), [TAN ET AL., 2011](#), [ROWELL ET AL., 2005](#), modifiziert),
- Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose ( $\alpha$ -C) mittels alkalischer Extraktion der Holocellulose (Methodenkombination aus [TAN ET AL., 2011](#), [ROWELL ET AL., 2005](#), und [AHLGREN & GORING, 1971](#)),
- Hemicellulosegehalt (HC) berechnet aus der Differenz zwischen Holo-C und  $\alpha$ -C,
- Gehalt der monomeren Zuckern Glucose, Xylose, Galactose, Arabinose, Rhamnose, Mannose durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl. HPLC) an der Flüssigphase aus der sauren Hydrolyse (nach [SLUITER ET AL., 2008](#)) und Berechnung der Polysaccharidgehalte Glucan (Glu), Xylan (Xyl), Galactan (Gal), Arabinan (Ara), Rhamnan (Rha) und Mannan (Man) durch die sog. „Anhydrokorrektur“ nach [SLUITER ET AL. \(2008\)](#) (\*0,9 für Glucose, Galactose, Mannose und Rhamnose; \*0,88 für Xylose und Arabinose). Die Korrekturfaktoren ergeben sich aus der Wasserabspaltung bei Kondensation der Monomere zu Polysacchariden.

Abb. 3.1 zeigt einen Überblick über die **Vorgehensweise** bei der Bestimmung der verschiedenen Gehalte. Detaillierte Informationen zum Ablauf der Bestimmung und zur Berechnung der Gehalte sind Anhang B.2 zu entnehmen. Die Probenvorbereitung erfolgte in Anlehnung an die [ASTM E1757-01 \(2008\)](#), welche eine Korngröße von 20 bis 80 mesh (entspricht 0,177–0,841 mm) vorsieht. Die Korngröße wurde gemäß der verfügbaren deutschen Prüfsiebe auf 0,16–0,80 mm abgewandelt. Diese Fraktion wurde aus dem auf < 2 mm aufbereiteten Material abgetrennt und vor der Stoffgruppenbestimmung bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet.

Die Methode nach [SLUITER ET AL. \(2005\)](#) sieht für bestimmte Biomassen eine zweistufige Extraktion mit Wasser (1. Stufe) und Ethanol (2. Stufe) vor. Zu den wasserlöslichen Komponenten zählen u. a. einige anorganische Verbindungen, nicht-strukturgebundene Zucker und stickstoffhaltige Komponenten ([SLUITER ET AL., 2005](#)). Diese Variante wurde in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet. Dies begründet sich darauf, dass durch die Heißwasserextraktion hohe Extraktstoffgehalte von bis zu 25 Ma.-% (wf) z. B. für Weizenstroh (s. [HE ET AL., 2009a](#)) oder für Federschwingelgras (s. [THAMMASOUK ET AL., 1997](#)) erzielt werden, die möglicherweise nicht ausschließlich auf nicht strukturgebundenes Material zurückgeführt werden können, sondern u. U. auch auf ein teilweises Herauslösen der Hemicellulosen hindeuten.

Die anorganischen Bestandteile der Biomassen bleiben in Abhängigkeit von ihrer Einbindeungsform und dem jeweiligen Aufschlussverfahren entweder im Feststoff zurück bzw. werden in der Flüssigphase gelöst. Für die Berechnung der aschefreien Stoffgruppenanteile wurden



**Abb. 3.1:** Schematischer Überblick zur Vorgehensweise bei der Stoffgruppenbestimmung

daher folgende Annahmen getroffen:

- Extraktion: kein Herauslösen von anorganischen Bestandteilen aus der Biomasse
- saure Hydrolyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :
  - säureunlösliche Komponenten wie Oxide (außer  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) und Silikate (Gehalte aus RDA) verbleiben im Feststoff (suLIG)
  - säurelösliche Komponenten wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Sulfate, Chloride, Phosphate, Carbonate und der amorphe Anteil (Gehalte aus RDA) werden in der Flüssigphase gelöst

## 3.2 Entwicklung einer apparativen Einrichtung zur Bilanzierung des Biomassepyrolyseprozesses

### 3.2.1 Anforderungen und Zielstellung

Die im Rahmen der Arbeit zu konzipierende Bilanzapparatur für die Biomassepyrolyse sollte die Einstellung eines breiten Spektrums an prozesstechnischen Parametern ermöglichen, die sich aus den Anwendungsbereichen der Biomassepyrolyse (s. Kapitel 1) ableiten und wie folgt festgelegt wurden:

- |                           |                                                                           |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| – Pyrolysetemperatur:     | bis 800 °C (einstellbar)                                                  |
| – Druck:                  | atmosphärisch                                                             |
| – Aufheizgeschwindigkeit: | 1 bis 500 K/min (einstellbar)<br>(Festbett- und Wirbelschichtbedingungen) |
| – Einsatzmaterial:        | verschiedene Biomassen                                                    |
| – Korngröße:              | 1 bis 6 mm                                                                |
| – Gasatmosphäre:          | inert                                                                     |

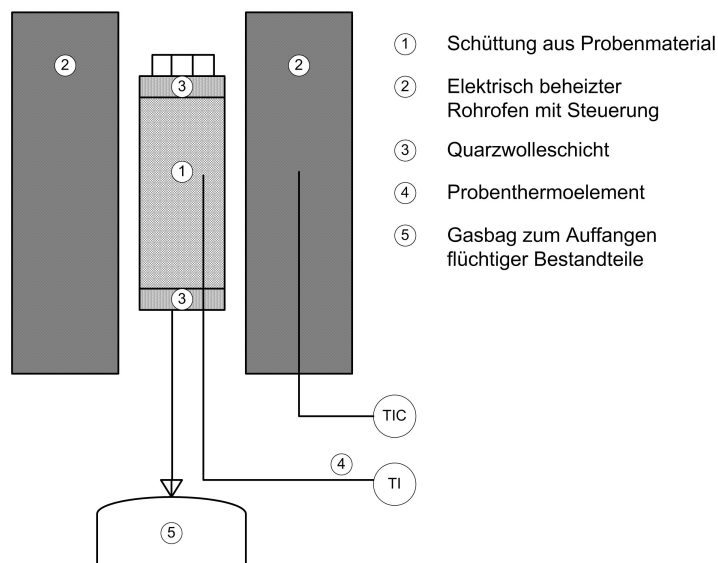
Neben den Prozessparametern ergeben sich im Hinblick auf die Durchführung und Bilanzierung die folgenden weiteren Anforderungen:

- vollständige Bilanzierbarkeit aller Reaktionsprodukte,
- vollständige Rückgewinnung aller Produkte für nachfolgende Analysen,
- ausreichende Produktmengen für die durchzuführenden Analysen,
- möglichst einfacher Aufbau, einfaches Handling und
- Minimierung sekundärer Pyrolysereaktionen zwischen Koks und den entbundenen flüchtigen Produkten sowie innerhalb der flüchtigen Produkte durch eine möglichst geringe Verweilzeit der gasförmigen Produkte in der heißen Zone.

### 3.2.2 Konzeption, Dimensionierung und Optimierung

In Abschnitt 2.2.2 (ab S. 18) wurden diverse in der Literatur existierende Apparaturen und Verfahren beschrieben und die genutzten Reaktorprinzipien anhand wichtiger Kriterien für die Verwendbarkeit zur Bilanzierung der Biomassepyrolyse miteinander verglichen. Die Wahl des Reaktorprinzips für die Versuchsanlage fiel aufgrund des einfachen Handlings, der Variabilität der Prozessbedingungen und des geringen Aufwandes bei der Produktabtrennung auf ein durchströmtes Festbett (vgl. Tab. 2.6, S. 21). Als Grundlage für die neue Anlagenkonzeption diente eine am IEC bereits vorhandene Mini-Laborpyrolyseanlage (MLPA) (s. Abb. 3.2). Diese besteht im Wesentlichen aus einem elektrisch beheizbaren Rohrfen und dem Reaktor ( $d_i = 12$  mm,  $h = 75$  mm,  $V = 8,5$  ml). In Abhängigkeit von der Schüttdichte der Biomasse können in diesem Versuchsaufbau zwischen 1 und 5 g an Einsatzmaterial verwendet werden.

Die Mengen an Koks und Kondensat wurden gravimetrisch durch Auswiegen des Reaktors bzw. des Gasbags vor und nach dem Versuch bestimmt. Die Gasmengenbestimmung erfolgte volumetrisch durch Verdrängung einer Sperrflüssigkeit aus einem Gasprobenahmerohr nach Abschluss des Pyrolyseversuchs. Der Versuchsaufbau zeichnet sich durch ein einfaches Handling, eine schnelle Versuchsdurchführung, einem geringen Fehler in der Massebilanz und der Realisierung einer für Festbettreaktoren schnellen Aufheizrate (geringer Reaktordurchmessers) aus. Es bestehen jedoch hinsichtlich der im vorhergehenden Abschnitt 3.2.1 gestellten Anforderungen die folgenden Defizite:



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Laborfestbettpyrolyseanlage (MLPA)

- Probemenge zu gering, nicht ausreichend für nachfolgende Produktanalysen, mehrere Versuche notwendig
- Kondensation des Flüssigproduktes im Gasbag sowie in der Zuleitung
- Flüssigproduktrückgewinnung schwierig und unvollständig
- geringe Variabilität hinsichtlich der Prozessparameter und der Korngröße des Einsatzmaterials
- undefinierte Verweilzeit der entbundenen flüchtigen Bestandteile in der Schüttung, keine Durchströmung mit Inertgas möglich

Die Vorteile des bestehenden Versuchsaufbaus sollten in die Neukonzeption der Apparatur für die Pyrolysebilanzierung integriert und die Nachteile entsprechend beseitigt werden. Unter Berücksichtigung der gestellten Anforderungen sind somit folgende Komponenten für den neuen Aufbau zu ergänzen bzw. folgende Veränderungen zu treffen:

1. Veränderung der Reaktordimensionen zur Erhöhung der möglichen Einwaagemenge und zum Einsatz eines größeren Korngrößenspektrums,
2. Integration eines Beheizungssystems, welches eine größere Variabilität bezüglich der einstellbaren Prozessparameter (Temperatur, Aufheizrate) erlaubt,
3. Installation eines Kondensationssystems zum vollständigen Auffangen (zur Rückgewinnung) der kondensierbaren flüchtigen Bestandteile,
4. Integration eines Gasauffang- und -probenahmesystems in den Versuchsaufbau, und
5. Integration einer Möglichkeit zur Durchströmung der Probenschüttung mit einem Inert-

gas (einstellbarer Volumenstrom) zur Reduzierung der Verweilzeit der flüchtigen Komponenten in der heißen Zone des Reaktors.

Die Vorgehensweise bezüglich der Konzeption und Dimensionierung der einzelnen Punkte wird nachfolgend erläutert.

### 1. Dimensionierung des Reaktors

Für die Dimensionierung des Reaktors war zunächst die erforderliche Menge an Einsatzmaterial festzulegen. Diese resultierte insbesondere aus den Mengen der festen und flüssigen Pyrolyseprodukte, welche für die auszuführenden Analysen notwendig sind (s. Anhang B.3 in Tab. B.2) und den erwarteten Ausbeuten der Pyrolyseprodukte. Die Festlegung der Menge an Einsatzmaterial wirkte sich zudem auf die Dimensionierung des Kondensations- und Gasauffangsystems aus.

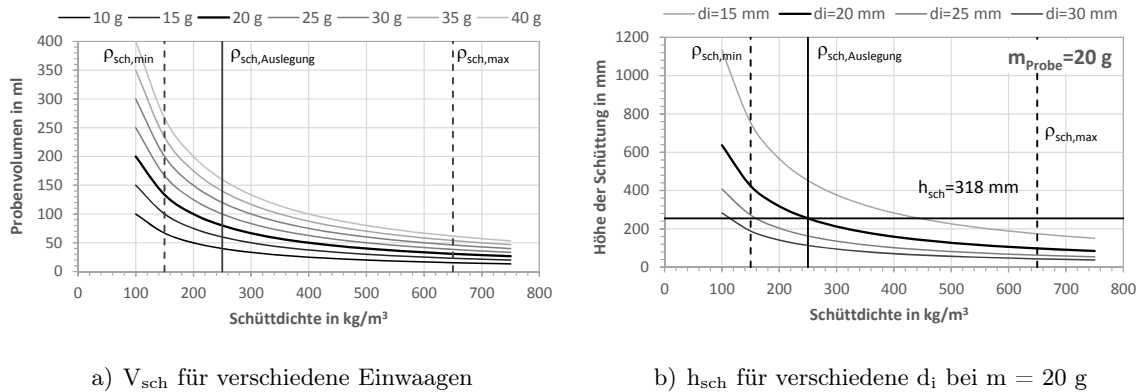
Für den Feststoff (Koks) ergab sich eine minimal notwendige Produktmenge von 5,4 g, für das Flüssigprodukt von 3,9 g. Werden minimale Ausbeuten für Koks und Kondensat von 25 Ma.-% (wf) vorausgesetzt, führte dies zu einer wasserfreien Probemenge von 22 g (bzw. 16 g). Aus der Annahme eines Variationsbereiches der Schüttdichte von 150–650 kg/m<sup>3</sup> (Halmgut, gehäckselt bis Holzpellets) resultierte somit ein Probenvolumen von 34–147 ml.

Zur Minimierung der notwendigen Aufheizzeit im Inneren der Biomasseschüttung sowie der sekundären Reaktionen zwischen flüchtigen Bestandteilen und Feststoff sind sowohl der Innendurchmesser als auch die Länge des Reaktors zu begrenzen. Es bestand somit ein Optimierungsproblem zwischen beiden Anforderungen.

Bei Verwendung der minimalen Schüttdichte von 150 kg/m<sup>3</sup> für die Auslegung waren akzeptable Schütthöhen < 300 mm nur bei vergrößertem Innendurchmesser von 25 bzw. 30 mm erreichbar (s. Abb. 3.3). Dies hätte jedoch eine Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit und eine Vergrößerung radialer Temperaturgradienten zur Folge gehabt, was möglichst vermieden werden sollte. Aus diesem Grund wurden als Auslegungskennwerte letztendlich eine Probemenge von 20 g, eine Schüttdichte des Einsatzmaterials von 250 kg/m<sup>3</sup>, und ein Reaktorinnendurchmesser von 20 mm festgelegt. Daraus ergab sich eine Schütthöhe von 255 mm. Da später nicht das gesamte Reaktorvolumen zum Platzieren der Schüttung nutzbar war, wurde die Fertigungslänge des Reaktors auf  $L_R = 330$  mm bemessen. Nach Abzug der Wandstärke von 2,5 mm blieb eine Innenlänge des Reaktors von 325 mm und somit ein nutzbares Volumen  $V_{R,nutz}$  von 102,1 ml.

Sollte bei Biomassen mit deutlich geringeren Schüttdichten und den daraus resultierenden geringeren Einwaagen nicht genügend Produktmenge bereitgestellt werden können, sind Doppelversuche auszuführen.

Zum Befüllen und Entleeren des Reaktors wurde am Kopf ein Rohrstück mit Gewinde ( $d_{i,vk} =$



**Abb. 3.3:** Schüttvolumen und -höhe der Biomasse in Abhängigkeit von Schüttdichte  $\rho_{sch}$ , Einwaage  $m_{Probe}$ , und gewähltem Reaktorinnendurchmesser  $d_i$

12 mm) für das Aufschrauben einer Verschlusskappe angebracht. Infolge dieser Anordnung war eine Ausführung mit Spülgasanschluss oder Prozessgasabgang am Kopf des Reaktors nicht möglich. Die Spülgaszufuhr wurde durch ein Rohr ( $d_{a,SR} = 6$  mm) realisiert, welches innerhalb des Reaktors zentrisch nach oben geführt wird. Der Gasstrom durchströmt die Biomasseschüttung folglich von oben nach unten. Zur Messung der Probestemperatur in der Biomasseschüttung wurde ein Thermoelement (0,5 mm) in einem Schutzrohr ( $d_{a,TE} = 4$  mm) integriert. Die radiale Anordnung erfolgte in einem Abstand von der Reaktorwand von 4 mm (s. Anhang B.3, Abb. B.2). Die Temperaturmessung befindet sich 210 mm über dem Reaktorboden. Auf gleicher Höhe wurde außen am Reaktor ein weiteres Thermoelement zur Messung der Reaktorwandtemperatur angebracht.

## 2. Reaktorbeheizung

Für die Beheizung des Reaktors wurde ein vertikal verschiebbarer Rohrofen ( $L = 500$  mm;  $d_a = 200$  mm;  $d_i = 29$  mm) mit einer elektrischen Leistung von 1,15 kW verwendet. Die Zone konstanter Temperatur, in der sich die Probe später befinden soll, wurde zu 250 mm bestimmt und beginnt 130 mm über dem unteren Ende des Rohrofens (s. Anhang B.3 Tab. B.3 bzw. Abb. B.1). Dies war für die Positionierung des Reaktors innerhalb des Ofens zu beachten.

## 3. Kondensationssystem

Die bei der Pyrolyse entstehenden flüchtigen Bestandteile sind möglichst schnell aus dem heißen Reaktor abzuführen und zügig abzukühlen, um Sekundärreaktionen zu minimieren. Das Kondensationssystem sollte die vollständige Abtrennung des Kondensats aus dem Gasstrom und dessen Rückgewinnung für weitere Analysen gewährleisten. Eine einfache Variante stellte die Nutzung des Prinzips einer Gaswaschflasche dar, welche sich z. B. in einem Eiswasserbad befindet. Der heiße Volumenstrom bestehend aus Argon und den entstandenen flüchtigen



Pyrolyseprodukten strömt in einem Innenrohr mit kleinem Querschnitt nach unten und außerhalb (größerer Querschnitt) wieder nach oben. Dies hat außerdem den Vorteil, dass durch die kleineren Querschnitte höhere Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden, die den Wärmeübergang und somit die Kondensation verbessern. Das Kondensat sammelt sich unterhalb der Austrittsöffnung des Innenrohres bzw. übersteigt diese bei entsprechender Menge. Abb. 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des Kondensatauffangbehälters (KB) einschließlich der gewählten Abmessungen. Der Kondensatauffangbehälter befindet sich während des Versuchs in einem mit Eiswasser gefüllten Dewargefäß ( $V_{\text{Dew}} = 1,5 \text{ l}$ ). Das notwendige Kondensatabscheidevolumen beträgt unter folgenden Annahmen 10–12 ml:  $m_{\text{BM}} = 20 \text{ g}$ ,  $A_{\text{Kond}} = 60 \text{ Ma.-%}$  (wf) und  $\rho_{\text{Kond}} = 1,0\text{--}1,2 \text{ g/l}$ .

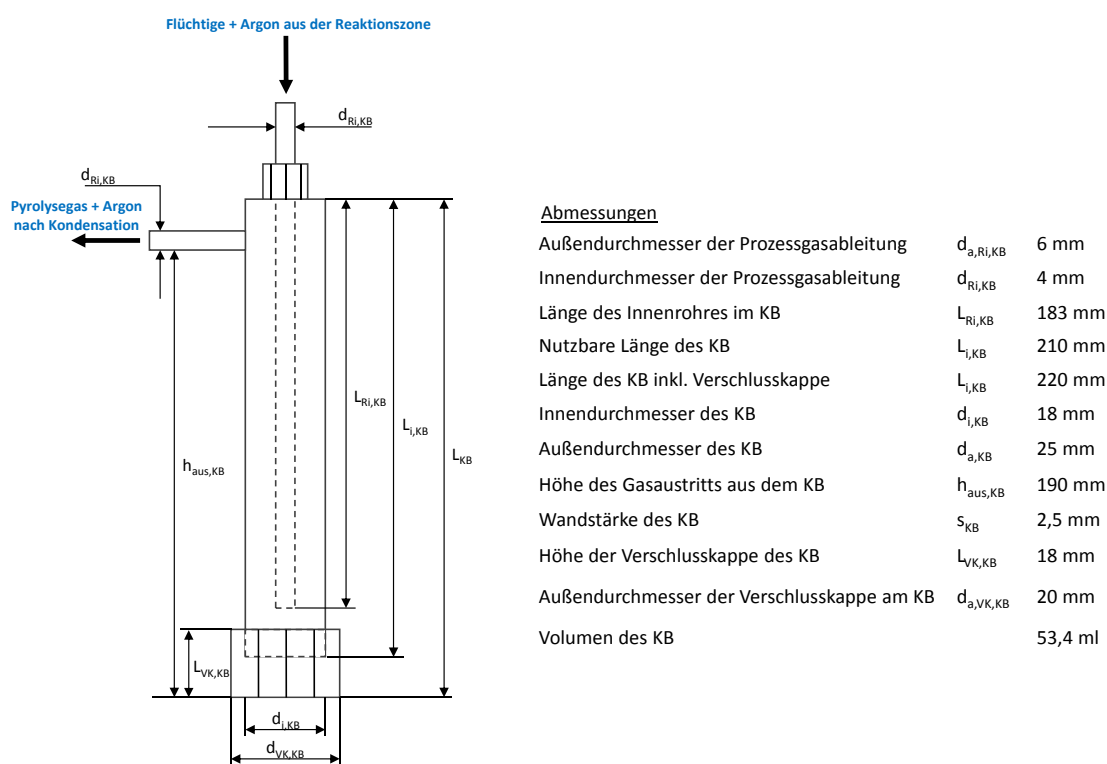
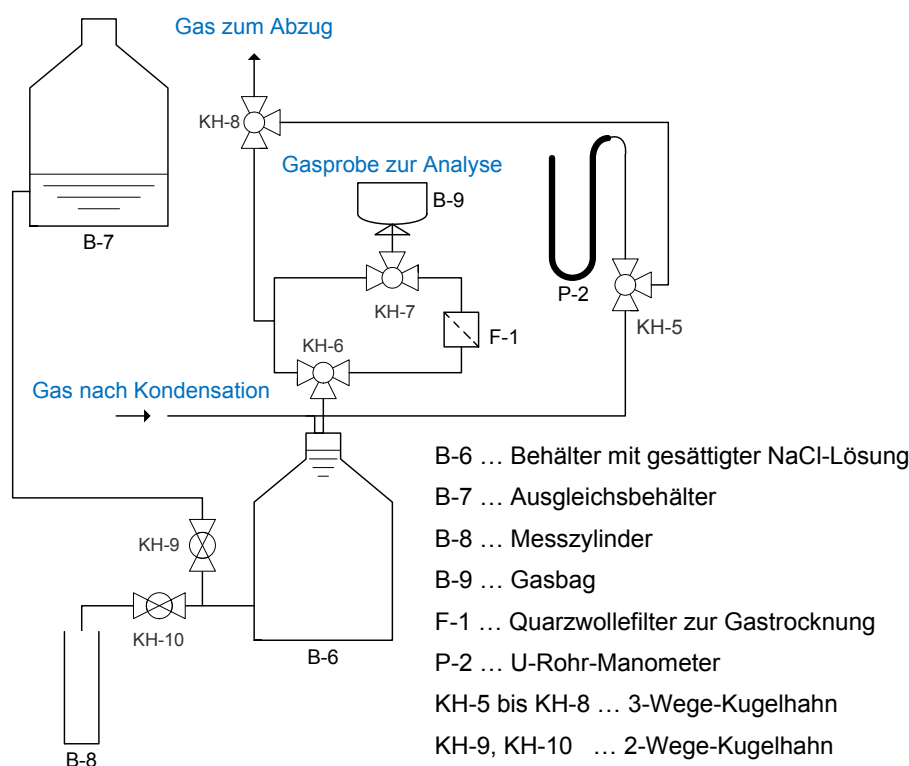


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Kondensatfalle (Variante 1), nicht maßstabsgerecht

#### 4. Gasauffang- und -probenahmesystem

Die Methode der Flüssigkeitsverdrängung ist eine einfach realisierbare Möglichkeit zur volumetrischen Gasmengenbestimmung, die zudem sehr genaue Ergebnisse liefert. Technisch ist diese Methode in Gasuhren mit nasser Bauart umgesetzt. Die Installation einer Gasuhr wurde für diesen Anwendungsfall verworfen, da eine genaue Messung in einem breiten Volumenstrombereich zu realisieren war. Für die Apparatur zur Biomassepyrolyse wurde zunächst auf ein bestehendes System zurückgegriffen (s. Abb. 3.5). Dieses setzte sich aus zwei Glas-

behältern (je ca. 20 l), zwei Messzylindern (je 2 l), einem Glasfilter mit Quarzwolle, einem U-Rohr-Manometer und diversen Kugelhähnen zusammen. Glasbehälter B-6 war vollständig mit einer gesättigten und angesäuerten NaCl-Lösung gefüllt. Dies war erforderlich, um im Vergleich zu Wasser die Löslichkeit verschiedener im Pyrolysegas enthaltener Komponenten (z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) zu verringern. Im Ausgleichsbehälter B-7 befanden sich ca. 2–3 l Flüssigkeit. Bei dem beschriebenen Verfahren wurde die gesamte während des Pyrolyseversuchs (Argon und Pyrolysegas) entstehende Gasmenge in B-6 aufgefangen, wobei die verdrängte Flüssigkeit über KH-10 in B-8 abgelassen und somit das Flüssigkeitsvolumen bestimmt wurde. Nach Versuchsende wurde das in B-6 aufgefangene Gas für die Analyse vollständig in ein Gasbag B-9 überführt indem Flüssigkeit über KH-9 aus B-7 in B-6 abgelassen wurde. Eine zeitliche Zuordnung von Gaszusammensetzungen zu bestimmten Phasen des Versuchs war nicht möglich, für das gestellte Untersuchungsziel aber auch nicht erforderlich. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass ein geringer Anteil verschiedener Gaskomponenten in der Flüssigkeit gelöst wird. Diese Variante der Volumenbestimmung setzt die Kenntnis der Umgebungsbedingungen ( $T_U$ ,  $p_U$ ) voraus, um das Gasvolumen auf den Normzustand umrechnen zu können.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Gasauffang- und -probenahmesystems (Variante 1), nicht maßstabsgerecht

## 5. Inertgasanschluss

Zum schnelleren Austrag der flüchtigen Bestandteile aus der heißen Zone des Reaktors und zum Entfernen reaktiver Gaskomponenten (Sauerstoff) vor Beginn des Pyrolyseversuchs war der Aufbau mit einem Anschluss für Argon zu versehen. Die Versorgung erfolgte über eine Druckgasflasche (Argon 5.0, 200 bar). Zur Einstellung des Volumenstroms wurde ein Masseudurchflussregler (MFC) in die Zuleitung integriert. Der maximal einstellbare Argonvolumenstroms liegt zwischen 15 und 600 ml/min i. N. Die tatsächlichen Volumenströme sind vordruckabhängig. Folglich wurde bei einem definierten Vordruck von 20 bar eine Kalibrierkurve aufgenommen und für die Bilanzierungsrechnungen hinterlegt. Um ein Rückströmen von flüchtigen Bestandteilen in Richtung des MFCs zu verhindern, wurde ein Rückschlagventil installiert.

Berechnungen zur Gasverweilzeit im Leerrohr und in der Biomasseschüttung unter Berücksichtigung des bei der Pyrolyse gebildeten Volumenstroms an flüchtigen Bestandteilen finden sich in Anhang [B.8](#).

Installiert wurde weiterhin eine Messdatenerfassung mit PC basierend auf dem Programm DAISYLab (*measX GmbH & Co. KG*) zur Aufzeichnung der Temperaturen (Reaktorauswand, Probe), des Überdrucks im Reaktor und des Argonvolumenstroms. Sie diente zum einen zur Prozessüberwachung während des Versuchs und zum anderen zur Bereitstellung der Temperatur-Zeit-Verläufe zur Berechnung der mittleren Aufheizrate.

## Optimierung des Anlagenbetriebs für die Bilanzierung

Der vorgestellte Basisaufbau der Festbettpyrolyseanlage wurde im Laufe der Voruntersuchungen optimiert, um eine Verbesserung der Bilanzierbarkeit bzw. Produkterfassung zu erreichen. Die größten Probleme bereitete die Realisierung einer vollständigen Kondensatabscheidung und die Kondensatrückgewinnung mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels (LÖM). Die aufgetretenen Probleme und die daraus resultierenden Anpassungen sind in Tab. [3.5](#) zusammenfassend dargestellt. Bis zum Erreichen einer akzeptablen Konfiguration waren zahlreiche Iterationsschritte in Form von Voruntersuchungen und Tests an der Festbettpyrolyseanlage notwendig, die hier nicht im Detail dargestellt werden.

Die endgültige apparatetechnische Konfiguration der Laborpyrolyseanlage (LPA) wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

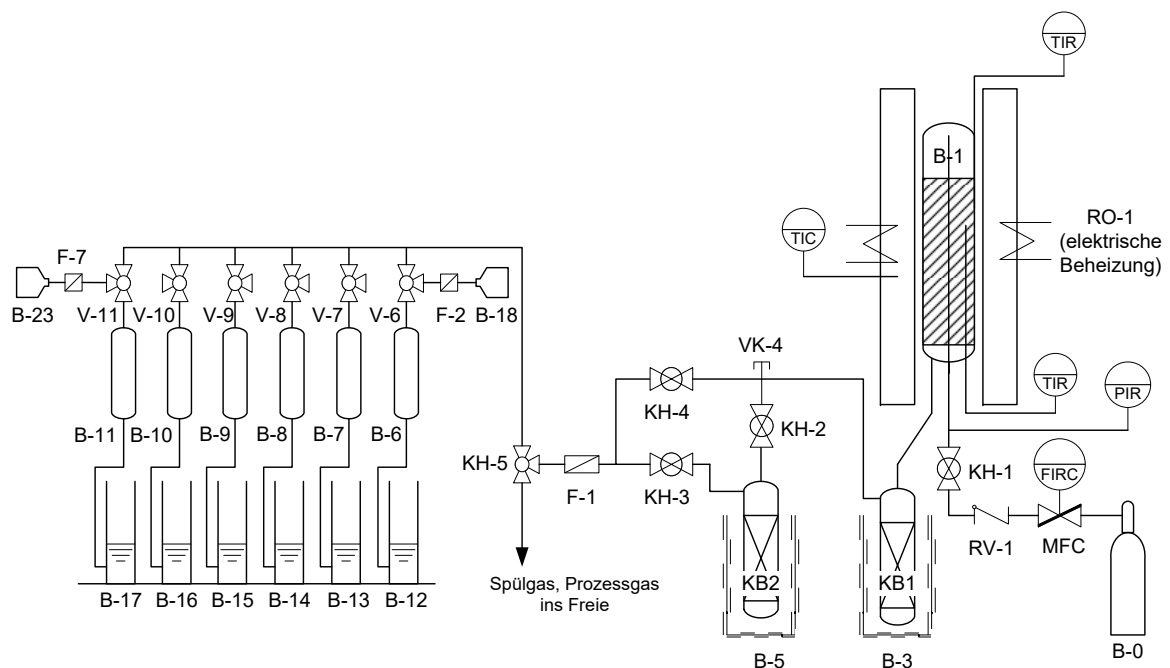
**Tab. 3.5:** Bei den Voruntersuchungen aufgetretenen Probleme und zugehörige Optimierungsmaßnahmen an der Festbetrypyrolyseanlage. (*Stoffdaten der Lösungsmittel Aceton, 2-Propanol, Tetrahydrofuran und Toluol aus IFA-DGUV, 2016*)

Bauteil	Problem	Lösung/ Anlagenmodifikation
Elektrische Beheizung (Rohröfen)	– zu hoher Leistungseintrag des Rohröfens (insbes. bei $T_{Pyro} < 500\text{ °C}$ ) $\rightarrow \Delta T_{R,a-R,i}$ zu groß $\rightarrow$ große radiale T-Gradienten in der Biomasseschüttung	– Integration eines Transformators zur Reduzierung der Spannung und somit zur Leistungsreduzierung des Ofens
Kondensations-system	1. unvollständige Kondensatsabscheidung	1a. Integration eines baugleichen 2. Kondensatbehälters zur Vergrößerung der Fläche für den Wärmeübergang, Kühlung mittels Kühlssole ( $-18\text{ °C}$ ) in Dewargefäß 1b. Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten in den KB $\rightarrow$ Innenrohr mit Düsenaufsatz (0,5-mm-Bohrungen) 1c. Einbringen einer Füllkörperschüttung in KB1/ KB2 zur Vergrößerung der Fläche für den Wärmeübergang, Erzeugung von Turbulenzen
	2. Aerosoleintrag in Gasauffangbehälter	2a. Glaswaschflasche mit Silicagel, sehr gute Aerosolrückhaltung $\rightarrow$ aber Adsorption von $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}$ 2b. Befüllen des KB2 mit THF, um Aerosole zu absorbieren 2c. Integration eines Quarzwolffilters nach KB2
	3. Austrag von THF aus KB2	3. Minimierung durch Integration von 2 Kugelhähnen vor und nach KB2 sowie einer Verschlusskappe zum Befüllen des KB2 mit THF, Bypass um KB2 für Spülvorgänge, während Abkühlphase bei $T \leq 200\text{ °C}$ $\rightarrow$ Reduktion der Zeit mit Gasdurchfluss in KB2
Kondensatriückgewinnung	– Lösungsmittelauswahl zur möglichst vollständigen Rückgewinnung des Kondensats aus KB1 und den Rohrleitungen (Lösungseigenschaften, Siedepunkt und Dampfdruck) – Trennung Kondensat/Lösungsmittel	– Toluol ( $v_S = 111\text{ °C}$ , $p_S^{20C} = 29,1\text{ hPa}$ ) $\rightarrow$ Ausfällen von Feststoff – 2-Propanol ( $v_S = 82\text{ °C}$ , $p_S^{20C} = 42,6\text{ hPa}$ ) $\rightarrow$ Ausbildung von 2-Phasen – Aceton ( $v_S = 56\text{ °C}$ , $p_S^{20C} = 246\text{ hPa}$ ) $\rightarrow$ sehr gute Lösungseigenschaften unabhängig vom Wassergehalt der Probe, Dampfdruck zu hoch (Probleme mit Verflüchtigung beim Einsatz in KB2) – Tetrahydrofuran ( $v_S = 64\text{ °C}$ , $p_S^{20C} = 173\text{ hPa}$ ) $\rightarrow$ sehr gute Lösungseigenschaften unabhängig vom Wassergehalt der Probe, Dampfdruck bei $0\text{ °C}$ akzeptabel, bei destillativer LÖM-Abtrennung Azeotropbildung mit Wasser $\rightarrow$ Reduzierung der Probleme bei nachfolgender Analytik mit hohen Wassergehalten im Teer/Öl
Gasauf-fangsystem	– Lösung von Gaskomponenten insbes. $\text{CO}_2$ infolge der großen Kontaktfläche zwischen Gas und Sperrflüssigkeit in B-6 (s. Abb. 3.5)	– Integration von 6x1 l Gasprobenahme-rohren ( $d=85\text{ mm}$ , $A=56,75\text{ cm}^2$ ) zur Verringerung der Kontaktkfläche zw. Pyrolysegas und Sperrflüssigkeit $\rightarrow$ Vereinfachung bei Reinigung der Gasprobenahme-rohren und Austausch der Sperrflüssigkeit – Integration von 4x2 l Gasprobenahme-rohren ( $d=85\text{ mm}$ ) zur Verbesserung des Handlings im Versuchsbetrieb für Einsatzstoffe mit starker Gasbildung in engen Temperaturintervallen

### 3.2.3 Endgültige Konfiguration der Laborpyrolyseanlage (LPA)

Die in der Inbetriebnahme- und Optimierungsphase aufgetretenen Probleme ergaben eine Reihe von Veränderungen bzw. Erweiterungen des in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Grundkonzeptes der Versuchsanlage. Die abschließend verwendete apparatetechnische Konfiguration ist Abb. 3.6 zu entnehmen. Die Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus den Komponenten:

- (1) Festbettreaktor (B-1) mit elektrischer Beheizung (RO-1),
- (2) Spülgasversorgung,
- (3) Kondensationssystem (2-stufig):
  - 1. Stufe: KB1 mit Füllkörperschüttung, Dewargefäß (B-3) mit Eiswasser, ca. 0 °C,
  - 2. Stufe: KB2 mit Füllkörperschüttung und Tetrahydrofuran (THF), Dewargefäß (B-5) mit gesättigter NaCl-Lösung, ca. -18 °C,
  - Aerosolfilter (Watte)
- (4) Volumetrisches Gasauffangsystem mit Probenahme und
- (5) Messdatenerfassung mit PC.



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung der endgültigen apparatetechnischen Konfiguration der Laborfestbettpyrolyseanlage (LPA)

Bei den Charakteristika von (1), (2) und (3) sei auf die Ausführungen in Abschnitt 3.2.2 verwiesen. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs in der Kühlfalle wurde bei jedem Versuch eine Füllkörperschüttung aus kleinen Metallfedern in KB1 und KB2 eingebracht. KB2 wurde zudem zur Verbesserung der Aerosolabscheidung mit THF beaufschlagt.

Das volumetrische Gasauffangsystem besteht aus sechs Gasprobenahmerohren (B-6 bis B-11, je  $V = 1$  l) mit einer Skalierung in 10-ml-Schritten, welche auf einer Höhe an einem Aluminiumlochblech angebracht sind. Jedes Probenahmerohr ist mit einer angesäuerten, gesättigten NaCl-Lösung (Sperrflüssigkeit) gefüllt und verfügt über einen entsprechenden Ausgleichsbehälter (B-12 bis B-17). Das Befüllen der Gasprobenahmerohre mit dem Prozessgas und das anschließende Überführen in ein Gasbag (B-18 bis B-23) erfolgt über die 3-Wege-Kugehähne V-6 bis V-11. Um eine Rückhaltung von Feuchte und ggf. bis in die Gasprobenahmerohre mitgerissenen Aerosolen zu vermeiden, befindet sich vor jedem Gasbag ein Glasröhrchen mit Watte und Silicagel als Filter (F-2 bis F-7). Ein Gasprobenahmerohr weist verglichen mit dem anfänglich verwendeten Sammelgefäß ( $V = 30$  l) eine wesentlich geringere Querschnittsfläche auf. Dies verringert durch die kleinere Kontaktfläche die Absorption von Pyrolysegaskomponenten in der Sperrflüssigkeit. Durch die Verwendung mehrerer Gasprobenahmerohre wird zudem die Kontaktzeit zwischen Gas und Sperrflüssigkeit reduziert und es ist im Weiteren möglich, die freigesetzten Gasvolumina und zugehörigen Gaszusammensetzungen in bestimmten Zeitintervallen zu bestimmen.

Über die Messdatenerfassung und den zugehörigen PC werden die Proben- und die Reaktorwandtemperatur, der Differenzdruck sowie der Argonvolumenstrom angezeigt und aufgezeichnet.

Die realisierte Anlagenkonfiguration erlaubt die Durchführung von Bilanzierungsversuchen zur Pyrolyse von Biomassen in einem breiten Parameterbereich. Wesentliche Betriebsparameter der Versuchsanlage sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

**Tab. 3.6:** Wesentliche Betriebsparameter für die Laborfestbettpyrolyseanlage

Parameter	Bereich
Reaktorprinzip	Festbett, durchströmt
Ofentemperatur, max.	900 °C
Pyrolysetemperatur, max.	800 °C
Reaktordruck	atmosphärisch
Aufheizrate	bis 20 K/min (Simultanaufheizung Ofen/Probe), < 130 K/min (Vorwärmung des Ofens auf $T_{\text{Pyro}} + 200$ K)
Gasatmosphäre	Argon (Reinheit: 99,999 Vol.-%)
Spülgasvolumenstrom	max. 620 ml/min i.N.
Reaktorvolumen	78,5 ml (ohne Einbauten)
T-konstante Zone	175 mm
Einwaage Biomasse	ca. 15–30 g (abhängig vom Material)
Körnung Einsatzstoff	< 6,3 mm (möglichst geringer Feingutanteil < 0,5 mm)

### 3.3 Durchführung der Bilanzversuche an der LPA

#### 3.3.1 Parametervariationen bei der Festbettepyrolyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 411 Versuche (einschließlich Wiederholungsversuche) zur Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens von 24 Biomassen bzw. Biopolymeren in der Festbettlaborpyrolyseanlage (LPA) durchgeführt. Der Einfluss prozesstechnischer und rohstofflicher Faktoren wurde dabei wie folgt berücksichtigt:

- Pyrolysetemperatur: 200 bis 750 °C für 24 Einsatzstoffen (352 Versuche)
- Aufheizrate: 5, 10, 20, 25, und 50 K/min für sechs Einsatzstoffe bei verschiedenen Temperaturen (41 Versuche)
- Feststoffverweilzeit: 10 und 30 min bei 380 und 550 °C für SRH-FI (4 Versuche)
- Partikelgröße: < 1,25 mm, 1,25–2 mm, 2–3,15 mm, 5 mm für SRH-FI (4 Versuche)
- Vorbehandlung: Entmineralisierung mit HCl an drei Einsatzstoffen (WRH, MS, WS-P1), Variation der Pyrolysetemperatur zwischen 300 und 700 °C (16 Versuche)

Die detaillierten Versuchspläne einschließlich der Versuchsanzahl bei den jeweiligen Bedingungen sind Tab. B.4 bis Tab. B.6 im Anhang B zu entnehmen. Die Pyrolyseuntersuchungen erfolgten wenn nicht anders angegeben mit einer Korngröße von < 2 mm am trockenen Brennstoff und bei Schnellaufheizung (vorgeheizter Ofen). Die Probe SRH-FI und WS-P1 wurden als Referenzbrennstoffe festgelegt und weisen daher die größte Anzahl an Versuchspunkten auf. Die Wiederholbarkeit der Ergebnisse erfolgte ebenfalls an diesen beiden Proben. Für die Charakterisierung des Einflusses der Entmineralisierung wurden Biomassen ausgewählt, die sich hinsichtlich Aschegehalt und -zusammensetzung sowie ihrer Stoffgruppenzusammensetzung deutlich unterscheiden.

Die Untersuchungen dienten zur Charakterisierung des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf das Pyrolyseverhalten und zur Bereitstellung konsistenter Daten für Korrelation und Regression.

#### 3.3.2 Versuchsvorbereitung und -durchführung

Die Ermittlung der Ausbeuten an Koks und Kondensat erfolgte gravimetrisch durch Auswiegen aller Bauteile, welche mit der Probe, dem Koks und dem Kondensat in Kontakt standen, vor und nach dem Versuch. Dies betrifft den Reaktor einschließlich des Prozessgasabgangs, der Spülgaszuleitung und der Thermoelemente, das gesamte Kondensationssystem sowie den Aerosolfilter. Je Versuch wurden ca. 20 g Einsatzmaterial (abhängig von der Schüttdichte) auf eine Schicht aus Glaswolle (1–2 g) lose in den Reaktor eingebracht, um einen Austrag von Biomassepartikeln zu verhindern. Die Erfassung der Pyrolysetemperatur erfolgte durch ein in der Probenschüttung positioniertes Thermoelement.

Die beiden Kondensatauffangbehälter waren mit einer definierten Menge an metallischen Füllkörpern (75–80 g) bestückt, um eine effektive Kondensation zu erreichen. Nach einer Dichtheitsprüfung (5 bar) erfolgte das Inertisieren der Anlage (Sauerstoffentfernung) durch mehrmaliges Be- und Entspannen auf einen Druck von 5 bar mit Argon.

Bei den Versuchen mit Schnellaufheizung wurde der Rohrofen auf eine Temperatur von 200 K oberhalb der gewünschten Pyrolysetemperatur vorzgewärmt. Voruntersuchungen zeigten, dass diese Vorgehensweise einen vollständigen Umsatz für die gewählte Temperatur bei gleichzeitig schneller Aufheizung ermöglicht (s. Anhang B.5). Bei Versuchen mit definierter Aufheizrate erfolgte eine simultane Aufheizung von Reaktor und Rohrofen durch Einstellung des gewünschten Wertes am Regler.

Der eigentliche Versuch begann mit dem Starten von Prozessdatenerfassung und Stoppuhr, dem Einstellen des Argonvolumenstroms am MFC-Steuergerät ( $7\% \hat{=} 50\text{ ml/min i. N.}$ ) und dem Herablassen des vorgeheizten Ofens. Das Pyrolysegas-Argon-Gemisch wird während des gesamten Versuchs in den Gasprobenahmerohren (B-6 bis B-11) aufgefangen. Die Zeiten der Umschaltvorgänge und die jeweiligen Flüssigkeitsvolumina wurden im Protokoll notiert. Für die Analyse wurde das jeweilige Gasvolumen im Probenahmerohr vollständig in ein Gasbag überführt. Beim Erreichen der Zieltemperatur am Probenthermoelement bzw. einige Kelvin vorher (abhängig von Zieltemperatur und Probe) wurde der Ofen hochgezogen und somit die Abkühlphase des Reaktors eingeleitet. Ist die Probe auf  $30\text{ °C}$  abgekühlt, endet der Versuch durch Abstellen der Spülgasversorgung am MFC-Steuergerät und Notieren der Endzeit im Protokoll. Abschließend erfolgte eine vollständige Rückgewinnung von Koks und dem Kondensat-THF-Gemisch aus der Anlage, um diese Produkte weiteren Analysen zuzuführen.

Eine detaillierte Beschreibung der auszuführenden Schritte bei der Vorbereitung und Durchführung von Bilanzierungsversuchen an der Laborfestbettpyrolyseanlage sowie eine Checkliste als Betriebsanleitung sind im Anhang B.6 aufgeführt.

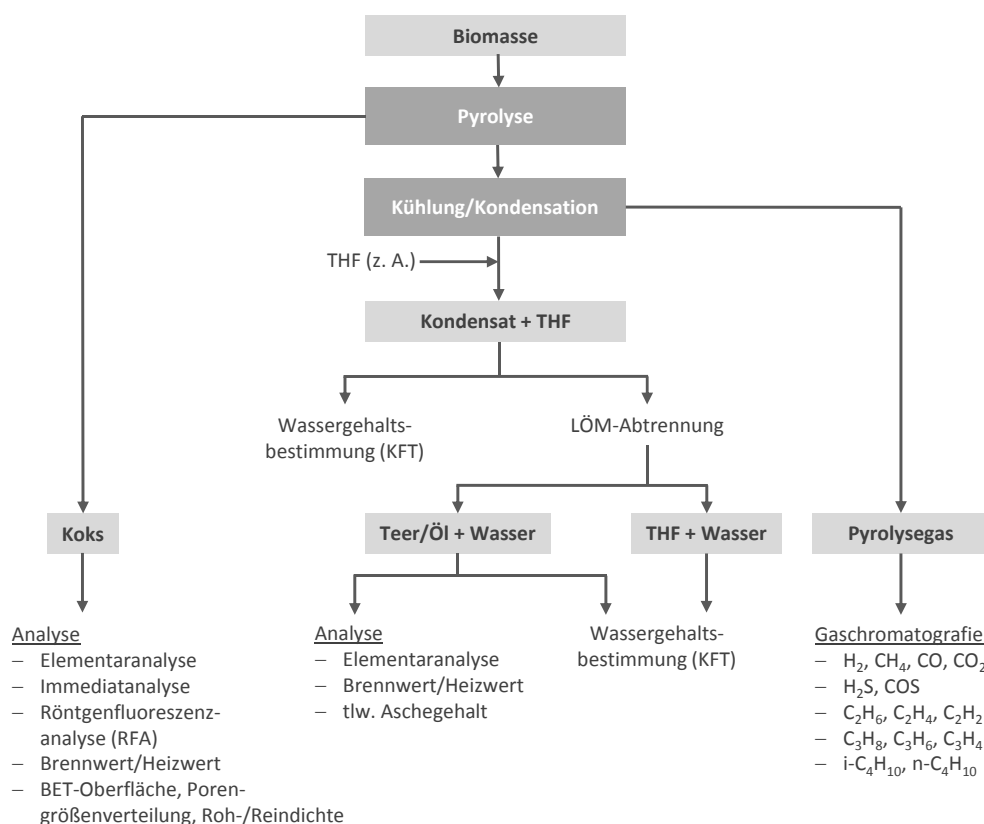
### 3.3.3 Produktrückgewinnung und -aufarbeitung

Eine Übersicht zu den erhaltenen Pyrolyseprodukten, deren Aufarbeitung und den durchgeführten Analysen findet sich in Abb. 3.7. Der entstandene Koks wurde nach Versuchsende in ein mit Argon inertisiertes Probengefäß gegeben und bis zur Analyse darin aufbewahrt. Die verschiedenen Analysen (s. Abb. 3.7) wurden in den Laboratorien des IEC nach den in Tab. 3.3 (S. 51) und Tab. 3.4 (S. 52) angegebenen Normen bzw. Methoden durchgeführt. Für ausgewählte Kokse erfolgte zudem die Bestimmung der inneren spezifischen Oberfläche mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption in Anlehnung an DIN 66131 (Auswertung über die BET-Methode).

Die Ermittlung der Pyrolysegaszusammensetzung erfolgte unter Verwendung eines Micro-Gaschromatographen (*Quad Series Micro-GC, Fa. Hewlett Packard*; später: *3000A, Agilent*



*Technologies*; Säulenspezifikationen s. Tab. B.8 im Anhang B). Für jede Gasprobe erfolgte eine 3-fach Bestimmung. Die Werte der Einzelmessungen wurden gemittelt.



**Abb. 3.7:** Übersicht zu Aufbereitung und Analyse der Pyrolyseprodukte

Für das Flüssigprodukt waren versuchsbedingt zusätzliche Aufarbeitungsschritte notwendig, da das Kondensat infolge der möglichst vollständigen Rückgewinnung aus Rohrleitungen und Kondensatbehältern als Gemisch mit dem Lösungsmittel THF anfällt. Um eine geeignete Analysenprobe herzustellen, ist nach der Wasserbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration eine Abtrennung des Lösungsmittels erforderlich. Dies erfolgte anfänglich über eine atmosphärische Destillation bei einer Sumpftemperatur von maximal 80 °C. Im Laufe der Untersuchungen wurde zu einem schonenderen Verfahren unter Vakuum (350 mbar, 40 °C) übergegangen (Gerät: *RV 10 basic*, IKA®-Werke GmbH & CO. KG). Das im Kondensat enthaltene Zersetzungswasser geht bei der Abtrennung teilweise mit dem THF ins Kopfprodukt über. Dies wirkt sich günstig auf die Verbrennungseigenschaften der Teere/Öle bei der Elementaranalyse und der Brennwertbestimmung aus, da die teilweise sehr hohen Wassergehalte der Kondensate häufig zu Problemen bei der Analyse führten. Für die bei der Abtrennung erhaltenen Produkte wurde anschließend eine erneute Wassergehaltsbestimmung notwendig.

Die Wassergehaltsbestimmung des verwendeten Lösungsmittels (THF, z. A.), des Kondensat-THF-Gemisches, des abgetrennten THF und des Teers/Öls erfolgte mittels Karl-Fischer-

Titration (KFT; Gerät: *GP 736 Titrino*, Fa. *Metrohm Ionenanalytik*). Als Reagenz kam Hydranal<sup>®</sup> Composite 5K in Kombination mit dem Lösungsmittel Hydranal<sup>®</sup> Ketosolver (beides *Honeywell Riedel-de Haën<sup>®</sup> AG*) zur Anwendung, welches speziell für die Wassergehaltsbestimmung in aldehyd- und ketonhaltigen Proben entwickelt wurde.

### 3.4 Methodik bei der Bilanzierung des Pyrolyseprozesses im Festbettreaktor

#### 3.4.1 Bilanzgleichungen und -annahmen

Die Bilanzierung des Pyrolyseprozesses erfolgt auf Basis des Massenerhaltungssatzes. Für den betrachteten Pyrolyseprozess ergibt sich dieser nach Gl. 3.2.

$$m_{ES} = m_{Koks} + m_{Gas} + m_{Kond} \quad (3.2)$$

Das anfallende flüssige Reaktionsprodukt, im Folgenden als Kondensat bezeichnet, setzt sich aus den beiden Produkten Zersetzungswasser (ZW) und Teer/Öl (T/Ö) gemäß Gl. 3.3 zusammen. Es enthält aufgrund der Trocknung der Einsatzstoffe keine Gutfeuchte.

$$m_{Kond} = m_{ZW} + m_{T/Ö} \quad (3.3)$$

Für den Vergleich verschiedener Einsatzstoffe und Prozessbedingungen werden die Ausbeuten der einzelnen Pyrolyseprodukte P herangezogen (s. Gl. 3.4).

$$A_P = \frac{m_P}{m_{ES}} \cdot 100 \% \quad \text{mit } P = \text{Koks, Kond, T/Ö, ZW, Gas} \quad (3.4)$$

Für die Erstellung der Elementbilanzen gilt ebenfalls der Massenerhaltungssatz, der sich am Beispiel der Kohlenstoffbilanz nach Gl. 3.5 ergibt.

$$x_{ES}^C \cdot m_{ES} = \sum_{P=1}^n (x_P^C \cdot m_P) = \sum_{i=1}^n (m_P^C) \quad (3.5)$$

Für vergleichende Betrachtungen der Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse verschiedener Rohstoffe bzw. bei unterschiedlichen Prozessbedingungen bietet sich der Bezug auf die Zusammensetzung des Einsatzstoffes an (s. Gl. 3.6 für die Absolutwerte bzw. Gl. 3.7 für die relativen Angaben). Diese sogenannte Elementeverteilung gibt Auskunft über die Einbindung von Elementen in den jeweiligen Produkten.

$$e_P^C = x_P^C \cdot A_P \quad \text{in } kg \text{ Element}/kg \text{ ES} \quad (3.6)$$

$$E_P^C = \frac{x_P^C \cdot A_P}{x_{ES}^C} \cdot 100 \% \quad \text{in } \% \quad (3.7)$$

Bei der energetischen Bilanzierung des Pyrolyseprozesses wurden nur die chemisch gebundenen Enthalpien (Basis Brennwert) von Einsatzstoff und Pyrolyseprodukten berücksichtigt. Die Bilanz (s. Gleichung 3.8) ergibt sich gemäß dem Energieerhaltungssatz.

$$q_{chem,ES} + \Delta_R H_{Pyro} = \sum_{P=1}^n (q_{chem;P}^C) \quad (3.8)$$

Der Term  $\Delta_R H_{Pyro}$  entspricht der Gesamtreaktionsenthalpie des Pyrolyseprozesses (integraler Wert) und ergibt sich aus der Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien von Produkten und Einsatzstoff. Je nachdem, ob endotherme oder exotherme Reaktionen den Pyrolyseverlauf dominieren, kann  $\Delta_R H_{Pyro}$  positive oder negative Werte annehmen. Folglich ergibt sich bei:

- $\Delta_R H_{Pyro} > 0$ , d.h. **endotherme Reaktionen** dominierend; Summe der chemisch gebundenen Energien der Produkte ist größer als die der Biomasse bzw.
- $\Delta_R H_{Pyro} < 0$ , d.h. **exotherme Reaktionen** dominierend; Summe der chemisch gebundenen Enthalpien der Produkte ist kleiner als die der Biomasse.

Für vergleichende Betrachtungen lässt sich analog zur Elementeverteilung auch die Energieverteilung definieren (s. Gl. 3.9 für die Absolutwerte bzw. Gl. 3.10 für die relativen Angaben).

$$q_{chem;P} = H_{O,P} \cdot A_P \quad (3.9)$$

$$Q_P = \frac{H_{O,P} \cdot A_P}{H_{O,ES}} \cdot 100 \% \quad (3.10)$$

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die ermittelten Werte für  $\Delta_R H_{Pyro}$  lediglich Trends für die Wärmetönung des Prozesses widerspiegeln.

### Bilanzierungsannahmen (BA)

Vollständig geschlossene Bilanzen lassen sich auf Basis rein experimenteller bzw. analytisch bestimmter Werte nicht erzielen, da die einzelnen Bestimmungsmethoden mit gewissen Fehlern (s. Abschnitt 3.4.2) behaftet sind. Um die vollständige Bilanzierung (Bilanzschluss) des Pyrolyseprozesses zu erreichen, müssen diverse, wenngleich zulässige Annahmen getroffen werden, die nachfolgend zusammengefasst sind:

- (BA1) Der in der Elementaranalyse berücksichtigte, verbrennliche Schwefel  $x_{S_C}$  wird durch den Anteil an **Gesamtschwefel**  $x_{S_t}$  ersetzt, da die Biomassen sehr niedrige Schwefelgehalte aufweisen, die im Bereich der Nachweisgrenze des Elementaranalysators liegen.
- (BA2) Der analytisch bei 550 °C ermittelte **Aschegehalt** wird um den Anteil an Schwefel in der Asche  $x_{S_A}$  und an CO<sub>2</sub> aus Karbonaten  $x_{CO_2,A}$  nach Gl. (3.11) korrigiert. *Begründung:* Karbonat-CO<sub>2</sub> wird bei der Flüchtigengehaltsbestimmung bei 900 °C vollständig freigesetzt und bleibt bei der Aschegehaltsbestimmung bei 550 °C in der Asche

zurück. Auch bei der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs  $x_C$  (Elementaranalyse) wird das Karbonat- $\text{CO}_2$  entbunden. Es würde somit in der Bilanz doppelt berücksichtigt und verringert den über Differenzrechnung bestimmten Sauerstoffgehalt.

$$x_{A,\text{neu}} = x_A - x_{S_A} - x_{\text{CO}_2,A} \quad (3.11)$$

Der Gehalt an Karbonat-Kohlenstoffdioxid in der Asche  $x_{\text{CO}_2,A}$  wird aus den mittels RDA bestimmten Karbonatgehalten der verschiedenen Einsatzstoffe berechnet und unter Verwendung des Aschegehaltes auf den Gehalt in der Biomasse umgerechnet.

Für die Berechnung des Gehaltes an fixem Kohlenstoff (Immediatanalyse) und an Sauerstoff (Elementaranalyse) im wasserfreien Zustand ergibt sich:

$$x_{C_{\text{fix}},\text{neu}} = 1 - x_{FB} - x_{A,\text{neu}} \quad (3.12)$$

$$x_O = 1 - x_{A,\text{neu}} - x_C - x_H - x_N - x_{S_t} \quad (3.13)$$

- (BA3) Die gesamte **Brennstoffasche**  $x_{A,\text{neu}}$  verbleibt im Koks. Folglich werden Pyrolysegas und Kondensat als aschefrei betrachtet. Der Aschegehalt im Koks  $x_{A,\text{Koks}}$  berechnet sich nach Gl. (3.14). *Begründung:* Im untersuchten Temperaturbereich ist nur mit einer geringen Verflüchtigung von Aschebestandteilen (z. B. Alkalien) zu rechnen. Ein experimenteller Nachweis konnte durch die Bestimmung der Elementgehalte im Koks und dem Einsatzstoff mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erbracht werden und geht mit Erkenntnissen aus der Literatur (s. VAN LITH ET AL., 2008; KNUDSEN ET AL., 2004; KEOWN ET AL., 2005) konform (s. Anhang B.10, S. 235f). Ausnahmen ergeben sich beim Element Chlor, wobei dies in nennenswerten Anteilen lediglich in einigen halmgutartigen Biomassen und Silagen eine Rolle spielt (s. Tab. C.5 und Tab. C.6 im Anhang C). Die freigesetzten Mengen werden als nicht bilanzrelevant angesehen (Begründung s. Anhang B.10, S. 235f).

$$x_{A,\text{Koks}} = \frac{x_{A,\text{neu}}}{A_{\text{Koks}}} \cdot 100 \% \quad (3.14)$$

- (BA4) Das **Pyrolysegas** wird im Analysenzustand (bei der jeweiligen Raumtemperatur) als wasserdampfgesättigt betrachtet.
- (BA5) Der bei den Versuchen erzeugte **feste Rückstand (Koks)** liegt im wasserfreien Zustand vor. Die bei der Analyse bestimmte Feuchtigkeit ist auf eine nachträgliche Wasseraufnahme bei der Aufbewahrung im Zeitraum zwischen Versuch und Analyse bzw. bei der Probenaufbereitung zurückzuführen.
- (BA6) Der bei den Versuchen aufgetretene **Bilanzfehler** wird rechnerisch dem Kondensat zugeschlagen, da dort infolge der Versuchsführung und der Methodik bei der Produktaufbereitung gewisse Fehler unvermeidbar sind. Die Ausbeuten an Koks und Gas werden hingegen als hinreichend genau angesehen.

(BA7) Die Ausbeute an **Teer/Öl** wird über die Kohlenstoffbilanz nach Gl. 3.15 neu berechnet.

Die Zersetzungswasserausbeute ergibt sich anhand von Gl. (3.3). Es wird angenommen, dass der C-Gehalt im Teer/Öl durch die Produktaufbereitung und auftretende Reaktionen im Kondensat am wenigsten beeinflusst wird und somit der in der Elementaranalyse bestimmte C-Gehalt hinreichend genau ist. Mit Hilfe der erhaltenen Ausbeuten wird anschließend die Elementarzusammensetzung (H, N, S<sub>t</sub>, O) des Teers/Öls berechnet. *Anmerkung: Im Kondensat/THF-Gemisch bzw. Teer/Öl können aufgrund der Vielzahl an enthaltenen Verbindungen und der für die Aufarbeitung notwendigen Zeit Reaktionen stattfinden, die z. B. zur Wasserbildung (u. a. Veresterung von Alkoholen und Carbonsäuren, Acetalbildung aus Aldehyden und Alkoholen) oder zum Wasserverbrauch führen (Hydratbildung aus Aldehyden und Wasser) (s. DIEBOLD, 2000). Der C-Gehalt wird durch einen Verlust an Komponenten in die Gasphase (u. a. bei der THF-Abtrennung) lediglich in geringerem Maß beeinflusst (s. Abschnitt 3.4.2).*

$$A_{T/\ddot{O},BA7} = \frac{x_C^{Kond}}{x_{T/\ddot{O}}} \cdot A_{Kond} \quad (3.15)$$

### 3.4.2 Fehlerabschätzung

Bei der experimentellen Untersuchung des Pyrolyseverhaltens im Festbettreaktor traten verfahrensbedingt einige nicht vermeidbare Fehlerquellen auf, die Auswirkungen auf die ermittelten Produktmengen und gegebenenfalls auf deren Zusammensetzung haben. Weitere Fehler ergaben sich aufgrund der Genauigkeit der angewandten Analysen zur Charakterisierung der Produktzusammensetzung.

Die **Koksausbeute** ist durch Wiegen des Reaktors vor und nach dem Versuch genau bestimmbar. Bei der Rückgewinnung des Koks, insbesondere bei hohen Pyrolysetemperaturen von 750 °C, können kleinere Mengen Quarzwolle in die Koksprobe gelangen, da das Material bei diesen Bedingungen spröde wurde. Dies führte zu einer Erhöhung des Aschegehaltes im Koks, was aber aufgrund der getroffenen Bilanzannahmen keine weiteren Auswirkungen zeigt.

Bei der Bestimmung der **Pyrolysegasmenge/-zusammensetzung** können die folgenden Fehler auftreten:

- Lösen/Freisetzen von Gaskomponenten in bzw. aus der Sperrflüssigkeit infolge von Veränderungen der Raumtemperatur oder des Sättigungsgrades der Sperrflüssigkeit,
- Auftreten von nicht detektierbaren bzw. nicht kalibrierten Verbindungen im Pyrolysegas (z. B. THF, NH<sub>3</sub>, weitere C3- und C4- sowie C5- und C6-Kohlenwasserstoffe),
- Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Gaszusammensetzung (GC) bei Konzentrationen unterhalb des Kalibrierbereichs (betrifft C2- bis C4-Kohlenwasserstoffe, H<sub>2</sub>S, COS),

- Verstopfen der GC-Nadel durch Material aus dem Septum des Gasbags (resultiert in erhöhten Konzentrationen kleinerer Moleküle z. B.  $H_2$ ).

Für die Ermittlung von Ausbeute und Zusammensetzung des **Kondensats** bzw. des Teers/Öls ergaben sich die folgenden möglichen Fehler:

- Austrag von THF aus dem 2. Kondensatbehälter bis in die Gasprobenahmerohre durch Sättigung des Gasstroms (insbesondere bei langsamen Aufheizraten von 5 und 10 K/min → lange Versuchszeiten)
- chemische Veränderung im Zeitraum zwischen Entstehung und Analyse der Kondensate (u. a. Wasserbildung durch Veresterung, Etherbildung, Kondensationsreaktionen ([DIEBOLD, 2000](#)); Auswirkung auf Wassergehalt und Brennwert; starke Veränderungen bereits innerhalb von 10 d bei frischen Kondensaten ([OASMAA & PEACOCKE, 2001](#)))
- zu hohe Potentialdrift bei der Wasserbestimmung der Kondensate mittels KFT (insbesondere bei Titration in Methanol: Bildung von Acetalen bzw. Ketalen und Wasser bei Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen im Kondensat ([SCHOLZ, 1985](#)); Minimierung durch Verwendung spezieller Lösungsmittel und Karl-Fischer-Reagenzien)
- Übertritt von leichtflüchtigen Komponenten aus dem Kondensat ins Destillat (THF),
- unvollständige THF-Abtrennung bei der Destillation (THF-Rückstände im Kondensat),
- Inhomogenität von Kondensaten bei hohen Wassergehalten (Auftreten einer wässrigen und einer öligen Phase, tw. Feststoffausfällungen), Entnahme einer repräsentativen Probe für die Analyse schwierig. (Phasentrennung ab 30 Ma.-% Wasser im Kondensat ([OASMAA & PEACOCKE, 2001](#)) und/oder hohen Anteilen der schweren, wasserunlöslichen Fraktion, insbesondere von Ligninspaltprodukten ([OASMAA & CZERNIK, 1999](#)))

Die Wasserbestimmung des Kondensat/THF-Gemisches bzw. des Teers/Öls sollte aus den genannten Gründen unmittelbar nach dem Pyrolyseversuch bzw. vor der Analyse erfolgen.

Bei einigen Versuchen entstand bei zu schneller Abkühlung ein leichter Unterdruck im Reaktor, was zum Zurückziehen von Kondensat aus dem 1. Kondensatbehälter in die Quarzwolleschicht im Reaktor führte. Durch separates Auswiegen der Quarzwolle nach dem Versuch konnte diese Menge bestimmt und dem Kondensat zugeschlagen werden. Eine Rückgewinnung dieses Anteils für die Analyse erfolgte nicht.

Die **Fehlertoleranzbereiche** für Elementar- und Immediatanalyse, Brennwertbestimmung sowie RFA sind den jeweiligen DIN-Normen (s. Tab. [3.3](#)) zu entnehmen. Die Fehlertoleranzbereiche konnten für die Analyse der Kokse problemlos eingehalten werden. Bei der Analyse des Teers/Öls war aufgrund von Inhomogenitäten teilweise eine 5- bis 6-fache Bestimmung notwendig, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten.

Die sich bei den Wiederholungsversuchen ergebenden Schwankungen der Werte für die Produktausbeuten und -eigenschaften sind im Abschnitt [5.1.2](#) zusammenfassend dargestellt.

## 4 Ergebnisse zur Charakterisierung der Einsatzmaterialien

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu den brennstofftechnischen, chemischen und physikalischen Charakterisierungsmethoden für die verwendeten Biomassen zusammengefasst. Zudem werden die erhaltenen Werte mit Blick auf die Literatur eingeordnet und diskutiert. Die hier dargestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für die Korrelation des Pyrolyseverhaltens der Biomassen mit rohstofflichen Parametern.

### 4.1 Brennstofftechnische Parameter

Die 24 verwendeten Einsatzstoffe wurden gemäß ihrer Art bzw. Herkunft in sieben verschiedene Gruppen eingeteilt (vgl. Tab. 3.1 und Tab. 3.2):

**Holzartige Biomasse** (Wald-, Sägerest- und Kurzumtriebsholz, Rinde),

**Biopolymere** (Fichtesulfitzellstoff, Xylan, Alkali-Lignin),

**Torf**,

**Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände** (Weizen-, Rapsstroh, Triticale-Ganzpflanze, Miscanthus, Landschaftspflegeheu)

**Ölpflanzen** (Drachenkopf),

**Silierte Anbaubiomasse** (aus Gras, Grünschnittroggen, Roggenganzpflanzen, Mais),

**Verarbeitungsrückstände** (Apfeltrester, Gärrest).

In die Gruppe der halmgutartigen Biomassen/Ernterückstände wurden nur die Proben aufgenommen, welche außer Ernte, Zerkleinerung, Trocknung und Lagerung keine sonstige Aufbereitung erfuhren. Grundsätzlich zählen auch die Ölpflanze und die silierten Anbaubiomassen zu den halmgutartigen Biomassen. Sie wurden jedoch aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (Ölpflanze) bzw. der Eigenschaftsveränderung infolge des teilweisen Abbaus an organischer Substanz bei der Milchsäuregärung (Silagen) in eigene Kategorien eingeteilt. Die Einteilung entspricht somit nur teilweise der [DIN EN ISO 17225-1 \(2014\)](#).

Nachfolgend werden die Ergebnisse zu den verschiedenen Charakterisierungsmethoden als Wertebereiche für die verschiedenen Gruppen dargestellt. Die Ergebnisse für die einzelnen Biomassen sind im Anhang C, ab S. 239 in Tab. C.1 bis Tab. C.15 zusammengefasst.

#### Wasser, Asche, Flüchtige und fixer Kohlenstoff

Die **Wassergehalte** im Anlieferungszustand liegen aufgrund der Vorbehandlung (Trocknung, Pelletierung) der Biomassen unter 15 Ma.-% (außer TO-F) und sind somit deutlich geringer als bei der Ernte von holz- und halmgutartigen Biomassen (s. Tab. 4.1). Die **Aschegehalte** variieren zwischen und auch innerhalb der verschiedenen Gruppen stark (vgl. [TAO ET AL., 2012b](#),

VASSILEV ET AL., 2010). Die holzartigen Biomassen weisen mit 0,3 bis 3,5 Ma.-% (wf) für rindenfreie Sägeresthölzer bzw. für Rinde die geringsten Werte auf. Halmgutartige Biomassen, die Ölpflanze und die Silagen besitzen höhere Aschegehalte (2,1–9,5 Ma.-% wf). Bei Torf schwanken die Werte lagerstättenbedingt stark. Höhere Gehalte wie bei TO-F (19,4 Ma.-% waf) sind auf zwischen den Torfschichten eingelagerte Sedimente (Sande, Tone) zurückzuführen.

**Tab. 4.1:** Wertebereiche für die Immediatanalyse sowie Brenn- und Heizwerte der verwendeten Einsatzstoffe nach Kategorien

Kategorie	Wasser in Ma.-% (roh)	A (550 °C)	FB in Ma.-% (wf)	C <sub>Fix</sub> *	Brennwert in MJ/kg (waf)	Heizwert
Holzartige Biomasse	6,1–12,6	0,3–3,5	71,2–85,7	14,0–25,3	19,4–21,1	18,1–19,9
Biopolymere	3,3–9,3	0,8–23,5	45,3–91,6	7,6–32,4	18,0–28,6	16,7–27,3
Torf	7,1–57,7	3,1–19,4	56,8–72,3	23,8–24,6	21,8–23,8	20,5–22,6
Halmgutartige Biomasse/ Ernterückstände	3,2–13,1	2,1–9,0	72,3–80,2	15,3–18,6	19,1–20,0	17,8–18,6
Ölpflanzen	10,2	7,5	75,5	17,0	22,3	20,8
Silierte Anbaubiomasse	4,5–13,1	4,2–9,5	75,2–80,9	14,6–17,9	19,4–20,8	18,0–19,4
Verarbeitungsrückstände	8,4–9,9	4,0–30,8	53,1–79,2	16,1–16,8	19,0–21,4	17,6–20,1

\* Differenzbildung

Aufgrund der Verknüpfung zwischen CEL, HC und LIG mit anorganischen Bestandteilen in der Biomasse (s. Abschnitt 2.1 und 2.1.3), weisen auch die hier verwendeten Biopolymere einen gewissen Aschegehalt auf. Der hohe Wert bei den Alkali-Ligninen resultiert allerdings aus den Rückständen der für den Sulfataufschluss verwendeten Chemikalien Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaCO<sub>3</sub> (vgl. Tab. C.9 im Anhang C).

Die Gehalte an **flüchtigen Bestandteilen** liegen bei den untersuchten Biomassen zwischen 45,3 und 91,6 Ma.-% (wf), wobei das Alkali-Lignin die untere und der Fichtesulfitzellstoff die obere Grenze bilden. Im Bereich zwischen 70 und 85 Ma.-% (wf) flüchtiger Bestandteile finden sich alle verwendeten holz- und halmgutartigen Einsatzstoffe, die Ölpflanze, die silierten Anbaubiomassen, der Apfeltrester und das Xylan. Den holzartigen Biomassen sind aufgrund ihrer höheren Cellulosegehalte i. d. R. die Werte über 80 Ma.-% (wf) zuzuordnen. Deutlich niedrigere Gehalte an Flüchtigen zeigen der Gärrest und der Torf (TO-F) mit 53,1 bzw. 56,8 Ma.-% (wf). Dies hängt mit dem Abbau flüchtiger Verbindungen bei der biochemischen Umwandlung (Vergärung bzw. Torfbildung) und den hohen Aschegehalten zusammen.

Die **Heizwerte** variieren zwischen 17,3 MJ/kg (waf) für Fichtesulfitzellstoff und 27,6 MJ/kg (waf) für Alkali-Lignin (s. Tab. 4.1). Innerhalb der Biomassegruppen weisen Torf, die Ölpflanze und die holzartigen Biomassen mit bis zu 22,6 MJ/kg (wf) die höchsten Werte auf, während sich für die halmgutartigen Biomassen und den Apfeltrester die niedrigsten Heizwerte ergeben. Die Variationsbreite der Heizwerte im wasser- und aschefreien Zustand ist für die untersuchten Biomassen (ohne Biopolymere) vergleichsweise gering.



### Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel

Die geringen Heizwerte der Biomassen resultieren aus den niedrigen **Kohlenstoff**- und sehr hohen **Sauerstoffgehalten** (s. Tab. 4.2). Die Schwankungsbreite liegt bei den hier untersuchten Einsatzstoffen (ohne Biopolymere) zwischen 48,0–62,1 Ma.-% (waf) bei Kohlenstoff und 29,8–44,8 Ma.-% (waf) bei Sauerstoff. Höhere Kohlenstoffgehalte sind bei Hölzern, Torf und der Ölpflanze zu finden. Die halmgutartigen Biomassen und die Silagen gruppieren sich im unteren Bereich ( $\leq 51$  Ma.-% waf). Die **Wasserstoffgehalte** variieren zwischen 5,5 und 7,0 Ma.-% (waf). Werte unterhalb von 5,8 Ma.-% (waf) sind dem Torf, dem Lignin und dem Gärrest zuzuordnen. Sehr hohe Werte treten u. a. bei der Ölpflanze und den Silagen auf.

**Tab. 4.2:** Wertebereiche für die Elementarzusammensetzung der verwendeten Einsatzstoffe nach Kategorien

Kategorie	C	H	N	S <sub>t</sub>	S <sub>C</sub>	O*	S <sub>A</sub>
	in Ma.-% (waf) bzw. bei S <sub>A</sub> in Ma.-% (wf)						
Holzartige Biomasse	50,0–54,7	5,6–6,1	0,2–0,6	0,1–0,2	0,1–0,2	39,2–43,5	0,0
Biopolymere	46,4–70,3	5,8–6,1	0,0–0,2	0,2–6,0	n.b.–1,4	22,4–47,0	n.b.–3,8
Torf	54,6–62,1	5,5–5,7	1,4–2,1	0,2–0,8	0,2–0,5	29,8–38,2	0,0–0,2
Halmgutartige Biomasse/ Ernterückstände	48,4–50,3	5,9–6,3	0,2–1,8	0,2–0,5	0,1–0,2	41,4–44,2	0,0–0,3
Ölpflanzen	53,2	7,0	5,0	0,6	0,4	34,4	0,2
Silierte Anbaubiomasse	48,3–50,7	6,1–6,6	1,1–2,5	0,2–0,4	0,1–0,2	40,1–44,1	0,1–0,2
Verarbeitungsrückstände	48,0–54,0	5,8–6,2	0,9–3,6	0,2–1,0	0,2–0,5	36,0–44,8	0,1–0,3

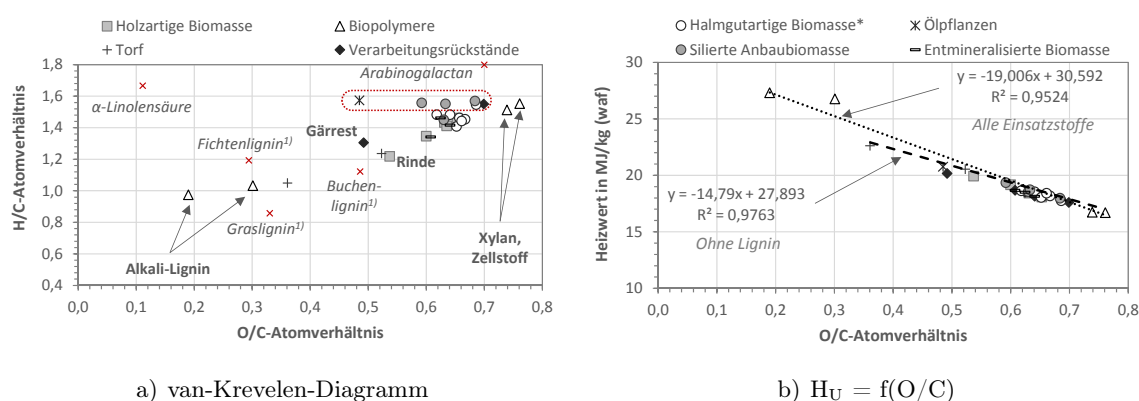
\* Differenzbildung

Bei den Heteroelementen spielt Stickstoff eine größere und Schwefel eine untergeordnete Rolle. Die **Stickstoffgehalte** der verwendeten Biomassen variieren zwischen 0 und 5 Ma.-% (waf). Die Biomassen, welche die Früchte der Pflanze enthalten (z. B. DK, GS, RGPS, GRS, TGP, LPH), weisen infolge der Einlagerung von Reserveproteinen Werte über 1 Ma.-% (waf). Auch Torf besitzt höhere Gehalte. Die Stickstoffeinbindung in Hölzern ist aufgrund des fortgeschrittenen Lignifizierungsprozesses gering. Die hohen Gehalte im Gärrest sind auf die Aufkonzentration des aus den Substraten (z. B. Gülle, Ganzpflanzen) stammenden Stickstoffs im Vergärungsprozess zurückzuführen.

Niedrige **Schwefelgehalte** ( $< 0,2$  Ma.-% wf) sind für naturbelassene Biomassen charakteristisch (s. Tab. 4.2). Die hohen Schwefelgehalte bei den Biopolymeren sind den Alkali-Ligninen (Kraft-Aufschluss) zuzuordnen. Rapsstroh und die Ölpflanze zeichnen werden mit Sulfaten gedüngt und zeigen daher etwas höhere Gehalte ( $S_t=0,5\text{--}0,6$  Ma.-% wf). Ähnlich wie Stickstoff wird auch Schwefel im Gärrest aufkonzentriert ( $S_t=1,0$  Ma.-% wf).

Eine gute **Einordnung der Einsatzstoffe** und zugleich einige Informationen über die enthaltenen Stoffgruppen liefern sog. van-Krevelen-Diagramme, indem z. B. das H/C-Atomver-

hältnis in Abhängigkeit vom O/C-Atomverhältnis dargestellt wird (s. Abb. 4.1 a). Beginnend bei den Alkali-Ligninen steigt das O/C- und auch das H/C-Atomverhältnis über Torf, Gärrest, die holz- und halmgutartigen Biomassen und Xylan bis hin zum Fichtesulfitzellstoff annähernd linear. Die verwendeten Biomassen weisen Werte zwischen 0,19–0,80 (O/C) und 0,98–1,60 (H/C) auf. Einige Biomassen (DK, RGPS, GSR, MS, AT, TGP) zeigen vergleichsweise hohe H/C-Verhältnisse um 1,55–1,57. Bei der Ölpflanze (DK) sind pflanzliche Öle (u. a.  $\alpha$ -Linolensäure) für das hohe H/C-Verhältnis verantwortlich. Bei den Silagen spielen die bei der Milchsäuregärung entstehenden Zucker und die in den Getreidekörnern (Ganzpflanze) enthaltenen Reserveproteine (H um 6,8 Ma.-%) eine Rolle. Letzteres trifft auch auf die Triticale-Ganzpflanze zu. Im Apfeltrester sorgen hohe Pektinanteile (bis 15 Ma.-%, vgl. RÖMPP, 2016) für hohe H/C-Verhältnisse (vgl. Summenformel Arabinogalactan in Tab. 2.2, S. 6).



**Abb. 4.1:** H/C-Atomverhältnis und Heizwert der Einsatzstoffe in Abhängigkeit vom O/C-Atomverhältnis. Anmerkung: Die Diagrammlegende gilt für beide Abbildungen. <sup>1)</sup> aus FREUDENBERG & NEISH (1968). Rot eingegrenzt: DK, TGP, AT, RGPS, MS, GRS.

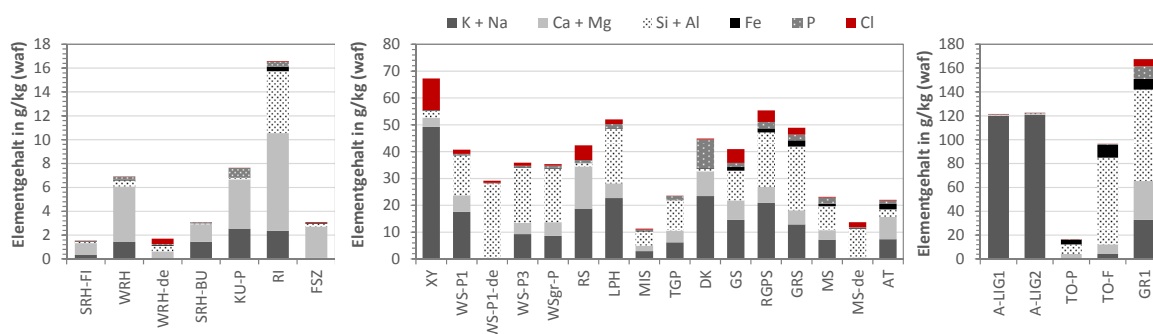
Auch der Heizwert der Biomassen zeigt eine lineare Korrelation mit dem O/C-Atomverhältnis, wobei dieser infolge des steigenden Sauerstoffgehaltes abnimmt (s. Abb. 4.1 b).

Die ermittelten Werte für die Immediat- und die Elementaranalyse (außer Wassergehalt) der untersuchten Biomassen und der Biopolymere ordnen sich in die in der Literatur angegebenen Zusammensetzungen ein (vgl. Tab. 2.1, S. 4 und Tab. 2.2, S. 6). Insgesamt decken die verwendeten Einsatzstoffe ein breites Spektrum möglicher Zusammensetzungen ab und stellen somit gute Grundlage für die Korrelation des Pyrolyseverhaltens mit den Rohstoffeigenschaften dar.

### Anorganische Bestandteile

Abb. 4.2 zeigt die Gehalte der anorganischen Hauptelemente für die verschiedenen Biomassen. Die Alkalien (K, Na), die Erdalkalien (Ca, Mg), sowie Silizium und Aluminium wurden in Gruppen zusammengefasst, wobei jeweils das erstgenannte Element in den Biomassen dominiert. Eine Ausnahme bilden die Alkali-Lignine, die fast ausschließlich Na enthalten. Die

Werte aller mittels RFA detektierter Elemente in den verwendeten Einsatzstoffen sind sowohl in Ma.-% (Aschezusammensetzung, Oxide) als auch in mg/kg (wf) in Tab. C.5 bis Tab. C.8 im Anhang C zusammengestellt. Informationen zur Einbindungsform der verschiedenen Elemente in der Asche sind den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Analyse im Anhang C (Tab. C.9 bis Tab. C.11) zu entnehmen.



**Abb. 4.2:** Gehalte der in den Biomassen vorkommenden anorganischen Hauptelemente. *Daten aus RFA mittels Aschegehalt bei 550 °C auf Ausgangssubstanz umgerechnet.*

Bei den **holzartigen Biomassen** dominieren Calcium (und Magnesium), zudem kommt Kalium in Rinde und in den hemicellulose-reicheren Laubhölzern (SRH-BU, KU-P) vor.

Silizium stellt eines der Hauptelemente in den halmgutartigen Biomassen (außer RS), den Silagen, Torf, der Rinde und bei Gärrest dar. Aluminium und Eisen kommen hingegen überwiegend im Torf und den prozessierten Biomassen (Silagen, Verarbeitungsrückstände) vor. Eisen und Aluminium stammen (außer bei Torf) somit vermutlich aus dem Fremdeintrag bei der Verarbeitung (Silierung, Biogaserzeugung).

Die **halmgutartigen Biomassen** enthalten neben größeren Mengen an Silizium insbesondere Kalium aber auch Calcium und Magnesium. Das Rapsstroh zeigt zwar ähnlich hohe Gesamtgehalte verglichen mit den anderen halmgutartigen Biomassen, ähnelt hinsichtlich der Zusammensetzung aber eher den Laubhölzern.

Die **Silagen** zeigen eine vergleichbare Verteilung der anorganischen Elemente wie die halmgutartigen Biomassen, auffällig sind jedoch die erhöhten Chlor- und Eisengehalte. Die hohen im Xylan vorkommenden Kaliumgehalte zeigen, warum insbesondere die hemicellulose- und pektinreicheren Biomassen hohe Gehalte dieses Elements besitzen.

Der Iberische Drachenkopf (DK) weist einige Besonderheiten auf. Neben dem sehr geringen Siliziumgehalt, kommen hohe Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte vor. Er besitzt zudem den höchsten Phosphorgehalt innerhalb der untersuchten Biomassen. Phosphor spielt sonst nur im Gärrest sowie den Silagen eine größere Rolle.

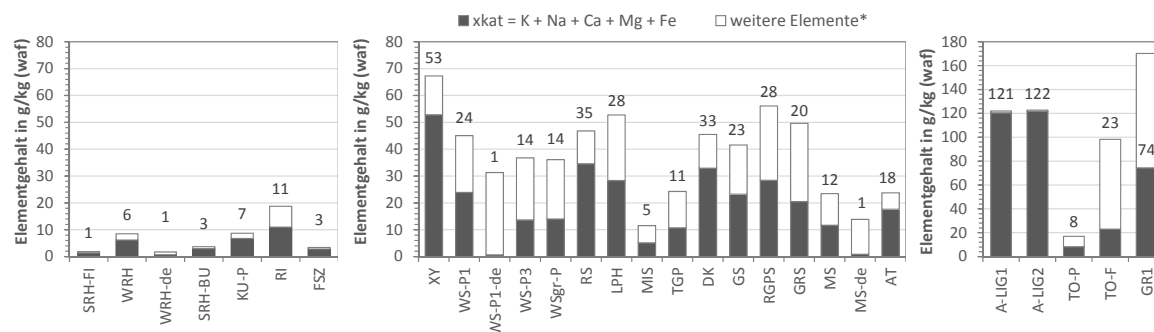
Die **entmineralisierten Biomassen** sind im Vergleich zu ihren unbehandelten Vertretern

durch deutlich reduzierte Alkalien- und Erdalkaliengehalte gekennzeichnet. Bei WS-P1-de und MS-de kommt es zudem zur Siliziumanreicherung.

Die Verteilung der anorganischen Elemente innerhalb der verwendeten Biomassen deckt sich mit den Ergebnissen aus TAO ET AL. (2012a) und VASSILEV ET AL. (2010). Die Dominanz verschiedener Elemente innerhalb der Biomassegruppen lässt sich auf die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Einbindung in der Biomasse bzw. die Elementaufnahme zurückführen. Hinsichtlich der Verteilung der Elemente ergeben sich zwar Ähnlichkeiten innerhalb der verschiedenen Biomassegruppen, jedoch treten sehr variable Elementgehalte auf.

Für die Korrelationen soll neben den Gehalten einzelner Elemente auch der Gesamtgehalt an potentiell **katalytisch aktiven Elementen** (K, Na, Ca, Mg, Fe)  $x_{\text{kat}}$  betrachtet werden (s. Abb. 4.3). Auf mögliche katalytische Einflüsse der verschiedenen anorganischen Elemente bei der Pyrolyse wurde bereits in Abschnitt 2.4.1 (S. 32) eingegangen.

Die Bandbreite der Gesamtgehalte für  $x_{\text{kat}}$  reicht von 1–5 g/kg (wf) bei den entmineralisierten und holzartigen Biomassen (außer Rinde) sowie Miscanthus bis hin zu 122 g/kg (wf) bei Alkali-Lignin. Auch Gärrest, Rapsstroh, Xylan und Drachenkopf weisen mit 3,3 und 7,4 g/kg (wf) sehr hohe Gesamtgehalte für  $x_{\text{kat}}$  auf. Die Anteile der katalytisch aktiven Elemente am Gesamtgehalt an anorganischen Elementen können, abgesehen von den Alkali-Ligninen (100 %), zwischen 2 % bei entmineralisiertem Weizenstroh und 81 % bei Fichtesulfitzellstoff betragen.



**Abb. 4.3:** Gesamtgehalte an katalytisch aktiven Elementen  $x_{\text{kat}}$  (K, Na, Ca, Mg, Fe) für die untersuchten Biomassen. Daten aus RFA mittels Aschegehalt bei 550 °C auf Ausgangssubstanz umgerechnet. \*alle weiteren anorganischen Elemente ohne Schwefel.

## 4.2 Chemisch-strukturelle Parameter

Im Bereich der chemischen-strukturellen Parameter wurde die Stoffgruppenzusammensetzung der verschiedenen Einsatzstoffe ermittelt. Die unterschiedliche Struktur und Beschaffenheit der erhaltenen Stoffgruppen wird anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.4 für

ausgewählte Biomassen verdeutlicht. Die Aufnahmen der weiteren Biomassen sind in Abb. C.1 bis Abb. C.5 im Anhang C.2 zusammengestellt.



**Abb. 4.4:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Stoffgruppen (Extr, exBM, Holo-C,  $\alpha$ -C, suLIG) am Beispiel eines Vertreters jeder Biomassekategorie

Wesentliche Unterschiede sind neben der Farbe und Menge der Extrakte in den Strukturen der Holo- und  $\alpha$ -Cellulose sowie in den unterschiedlichen Beige- und Brauntönen der säureunlöslichen Lignine zu erkennen.

Die Berücksichtigung der in der Biomasse enthaltenen anorganischen Bestandteile erfolgte auf Basis der in Abschnitt 3.1.2 (S. 51 ff.) getroffenen Annahmen. Es wurde eine **Korrektur** des ermittelten Gehaltes an säureunlöslichem Lignin (suLIG) um den Anteil an **säureunlöslicher Asche** vorgenommen. Die Anteile an säureunlöslicher Asche liegen für die verschiedenen Biomassen zwischen 2 und 44 % (s. Tab. C.16 im Anhang C) und damit in einem ähnlichen Bereich, der auch von MÜLLER-HAGEDORN & BOCKHORN (2007) für verschiedene Stroh- und Maissorten (17–41 % von A=4,5–6,4 Ma.-%), ermittelt wurde. Lediglich die beiden Torfproben weisen aufgrund ihrer Aschezusammensetzung mit 77 bzw. 98 % deutlich höhere Werte auf. In Verbindung mit den höheren Aschegehalten ergeben sich somit insbesondere für TO-F und GR1 deutliche Veränderungen der Werte für suLIG.



Die ermittelten Gehalte der **Stoffgruppen** (Extr, Holo-C,  $\alpha$ -C, HC und suLIG) sowie der Polysaccharide (Glucan, Xylan, Arabinan, Galactan, Mannan, Rhamnan) in den Biomassegruppen zeigen Tab. 4.3 und Tab. 4.4. Die Einzelwerte der Stoffgruppen für die verschiedenen Biomassen sind im Anhang C sowohl für den wasserfreien (s. Tab. C.17, Tab. C.18) als auch für den wasser- und aschefreien Zustand (s. Tab. C.19, Tab. C.20) zusammengestellt.

**Tab. 4.3:** Wertebereiche für die Gehalte der Stoffgruppen in den verschiedenen Biomassekategorien in Ma.-% (waf)

Stoffgruppe	Holzartige BM	FSZ	Torf	Halmgut. BM/ Ernterückst.	Ölpflanzen	Silierte Anbau-BM	Verarbeit.- rückstände
Extr	0,8–6,3	0,5	6,1–7,8	1,9–5,7	13,1	4,2–9,3	6,9–7,9
Holo-C	45,4–80,3	97,8	16,5–40,0	58,1–75,9	36,4	34,9–55,0	34,8–39,5
$\alpha$ -C	20,0–47,6	83,9	2,5–10,1	25,3–49,4	14,6	11,4–24,7	11,9–14,3
HC	23,9–32,7	13,9	14,0–29,9	26,5–35,6	21,8	23,5–30,3	23,0–25,2
suLIG <sup>b</sup>	22,4–49,7	4,0	35,3–57,6	14,9–24,7	17,3	8,9–19,5	20,1–35,3
Rest1 <sup>a</sup>	-3,5–+1,6	-2,3	+16,9–+19,8	-2,5–+22,8	33,1	+16,2–+52,1	+17,3–+38,2

<sup>a</sup> Rest1 = 100 – Extr – Holo-C – suLIG

<sup>b</sup> korrigiert um den Gehalt an säureunlöslicher Asche (s. Tab. C.16 im Anhang C)

**Tab. 4.4:** Wertebereiche für die Gehalte an Polysacchariden (Methode: saure Hydrolyse und HPLC) in den verschiedenen Biomassekategorien in Ma.-% (waf)

monomerer Zucker	Holzartige BM	FSZ	Torf	Halmgut. BM/ Ernterückst.	Ölpflanzen	Silierte Anbau-BM	Verarbeit.- rückstände
Glucan	19,9–37,5	76,8	5,3–15,6	29,9–48,9	8,1	27,8–53,1	14,1–21,0
Xylan	4,3–15,3	2,0	1,2–3,1	13,1–22,7	5,8	12,0–14,3	2,0–6,6
Galactan	n.n. <sup>a</sup> –3,1	n.n.	0,9–3,0	n.n.–3,9	2,8	1,6–2,6	0,7–3,2
Arabinan	1,3–1,5	n.n.	1,4–2,4	0,9–4,1	4,8	2,9–4,2	2,0–7,0
Rhamnan	n.n.	n.n.	n.n.–1,4	n.n.	1,1	n.n.	n.n.
Mannan	1,2–10,4	7,5	1,1–2,8	n.n.–2,2	1,0	n.n.–0,6	1,1–1,9
Summe	29,0–60,3	86,3	9,8–28,3	51,4–67,7	23,6	49,0–71,1	24,4–35,1
Rest2 <sup>b</sup>	9,6–23,2	9,2	26,6–28,6	6,2–29,0	46,0	13,9–22,2	32,4–37,9

<sup>a</sup> nicht nachweisbar

<sup>b</sup> Rest2 = 100 – Extr – Glu – Xyl – Gal – Ara – Rha – Man – suLIG

Zwischen den Biomassegruppen lassen sich anhand der Wertebereiche Unterschiede erkennen, wobei holz- und halmgutartige Biomassen gewisse Ähnlichkeiten aufweisen. Auch innerhalb der Biomassegruppen ergeben sich vergleichsweise große Schwankungsbereiche für die Anteile der Stoffgruppen. Die geringsten Unterschiede sind beim Gesamtgehalt der Hemicellulosen zu finden. Erwartungsgemäß zeigen neben dem Fichtesulfitzellstoff, die holzartigen Biomassen

sen (außer RI und KU-P) und der *Miscanthus* die höchsten Gehalte an  $\alpha$ -Cellulose mit 42–49 Ma.-% (waf). Die größten Ligningehalte weisen Rinde, Torf und die Nadelhölzer auf (27–58 Ma.-% waf). Besonders hemicellulosehaltig sind neben den Laubhölzern (ca. 32 Ma.-% wf), Weizen- und Rapsstroh, Landschaftspflegeheu und die Grassilage (28–40 Ma.-% wf). Verallgemeinerbare Aussagen zur Einordnung der Biomassegruppen hinsichtlich der Stoffgruppenzusammensetzung sind kaum möglich. Es kann lediglich festgestellt werden, dass der  $\alpha$ -Cellulosegehalt sowohl bei den untersuchten Proben für Torf, die Verarbeitungsrückstände, als auch für die silierten Anbaubiomassen vergleichsweise niedrig ist.

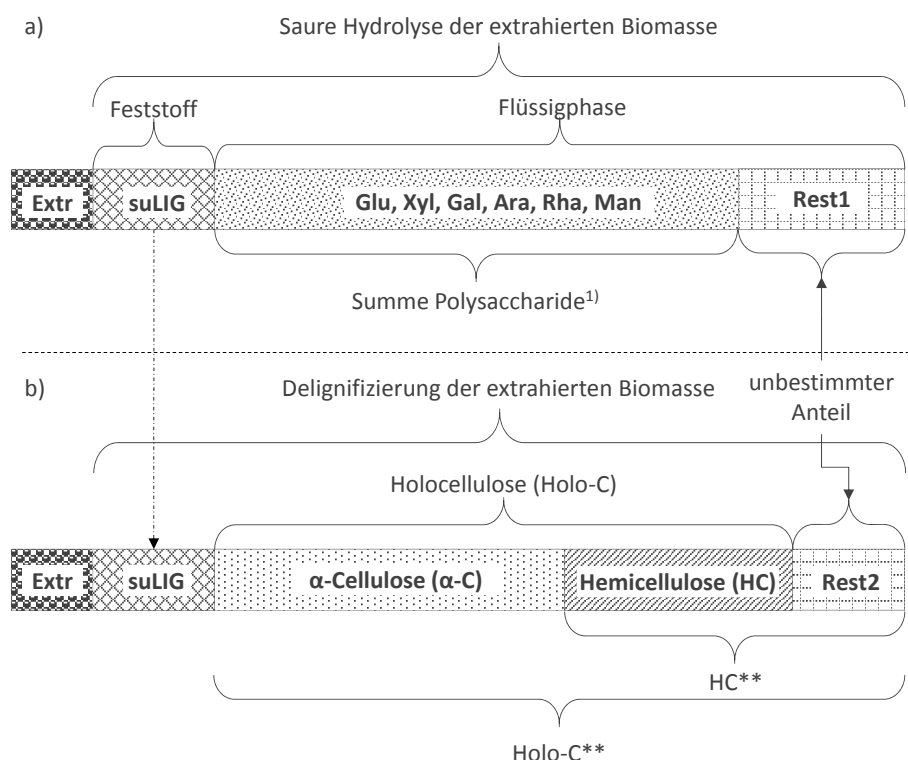
Die mit 59 bzw. 95 % am detektierbaren Gesamtgehalt (HPLC) dominierenden **Polysaccharide** sind Glucan und Xylan. Torf, Drachenkopf und Apfeltrester weisen mit < 70 % die geringsten Anteile auf. Die ermittelten Glucangehalte werden i. d. R. der Cellulose zugeordnet, kommen jedoch auch in den Hemicellulosen vor (vgl. Abschnitt 2.1.2, S. 7).

Höhere Mannangehalte sind typisch für die Hemicellulosen der Weichhölzer (hier: SRH-FI, WRH, FSZ; vgl. FENGEL & WEGENER, 2003). Sie kommen bei den Halmgütern bis auf Rapsstroh und Landschaftspflegeheu nicht vor. Bei den Laubhölzern (SRH-BU, KU-P), den halmgutartigen Biomassen und Silagen dominiert bei den Hemicellulosen das Xylan. Die Gehalte an Arabinan und Galactan betragen in Summe unter 10 Ma.-% (waf). Hohe Werte an Arabinan und Galactan weisen insbesondere einige halmgutartige Biomassen, silierte Anbaubiomassen, Drachenkopf, Apfeltrester und die Torf-Pellets auf. Hohe Xylan- und Arabinangehalte bei halmgutartigen Biomassen begründen sich in der Dominanz von Arabinoglucuronoxylan als Hemicellulosekomponente im Stützgewebe von Gräsern und Getreidestroh (s. EBRINGEROVÁ ET AL., 2005). Rhamnose spielt bei den untersuchten Biomassen eine untergeordnete Rolle.

Ein Vergleich der ermittelten Polysaccharidgehalte mit Werten aus der Literatur (vgl. AZEEZ ET AL., 2010, ANTAL ET AL., 2000) ergab für die Sägeresthölzer (SRH-FI, SRH-BU) und das Waldrestholz (WRH) eine Unterbestimmung der Glucangehalte um 5–8 Ma.-% (waf) sowie etwas niedrigere Mannangehalte. Xylan und Galactan weisen eine ähnliche Größenordnung auf. Die Werte für Cellulose, Hemicellulose und säureunlösliches Lignin ordnen sich ebenfalls in die in der Literatur angegebenen Größenordnungen ein (vgl. VASSILEV ET AL., 2012). Einzig der Hemicellulosegehalt bei SRH-BU ist etwa 12 Ma.-% (waf) höher als die Literaturangaben von AZEEZ ET AL. (2010) und ANTAL ET AL. (2000), liegt aber an der oberen Grenze der von VASSILEV ET AL. (2012) zusammengetragenen Werte.

Für Apfeltrester sind die Werte mit denen von CAGNON ET AL. (2009) vergleichbar. Die hier ermittelten Werte für Weizenstroh und Landschaftspflegeheu ordnen sich in die in der Literatur für halmgutartige Biomassen angegebene größere Bandbreite ein (vgl. OUDENHOVEN ET AL., 2015; TRUBETSKAYA ET AL., 2015; AZEEZ ET AL., 2010; ANTAL ET AL., 2000; THAMMASOUK ET AL., 1997; RAVEENDRAN & GANESH, 1998).

Abb. 4.5 zeigt die Einteilung in die verschiedenen Stoffgruppen ausgehend von den Bestimmungswegen über die saure Hydrolyse (oben) und die Delignifizierung (unten). Bei beiden Methoden ergibt sich für jede Biomasse ein unterschiedlich großer Anteil an **nicht bestimm- baren Komponenten** (Rest1, Rest2). Dieser Rest kann gelöste anorganische Bestandteile (z. B. Carbonate), mit Ethanol nicht extrahierbare, nicht strukturgebundene Stoffe wie bestimmte Fette und Proteine, Abbauprodukte der Milchsäuregärung, Anteile an dimeren oder höhermolekularen Zuckerbausteinen sowie das sog. säurelösliche Lignin (ASL, engl. *acid soluble lignin*) enthalten. Bei Torf können zudem Huminstoffe eine Rolle spielen.



**Abb. 4.5:** Schematische Darstellung zur Aufteilung der Stoffgruppen in Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren. <sup>1)</sup> Summe aus Glucan, Xylan, Galactan, Arabinan, Rhamnan, Mannan

Der unbestimmbare Anteil ist für beide Wege unterschiedlich (s. Tab. 4.3 und Tab. 4.4) und zeigt einen starken Zusammenhang mit der Art der Biomasse was Abb. C.6 im Anhang C verdeutlicht. Rest2 (saurer Hydrolyse) schwankt zwischen 6,2 und 46,0 Ma.-% (waf) und Rest1 (Delignifizierung) zwischen -3,5 und 52,1 Ma.-% (waf). Niedrige Werte für Rest1 sind den holzartigen Biomassen, dem Fichtesulfitzellstoff, Miscanthus und einigen Weizenstrohproben zuzuordnen. Die größten Anteile an unbestimmbaren Komponenten bei beiden Methoden treten bei Ganzpflanzensilagen (MS, RGPS, GRS), der Ölpflanze und dem Apfeltrester auf (> 29 Ma.-% waf). Innerhalb der halmgutartigen Biomassen sind bei Landschaftspflegeheu und Triticale-Ganzpflanze große Differenzen zu finden. Bei Rest2 ergeben sich für Triticale-



Ganzpflanze, die Verarbeitungsrückstände und Rapsstroh hohen Werte ( $> 26,5$  Ma.-% waf). Die Untersuchungen von CAGNON ET AL. (2009) an Apfel- und Pflaumentrester sowie Olivensteinen ergaben ähnlich hohe Differenzen, die auf die Anwesenheit hoher Gehalte an Tanninen, Pigmenten und Asche zurückgeführt wurden.

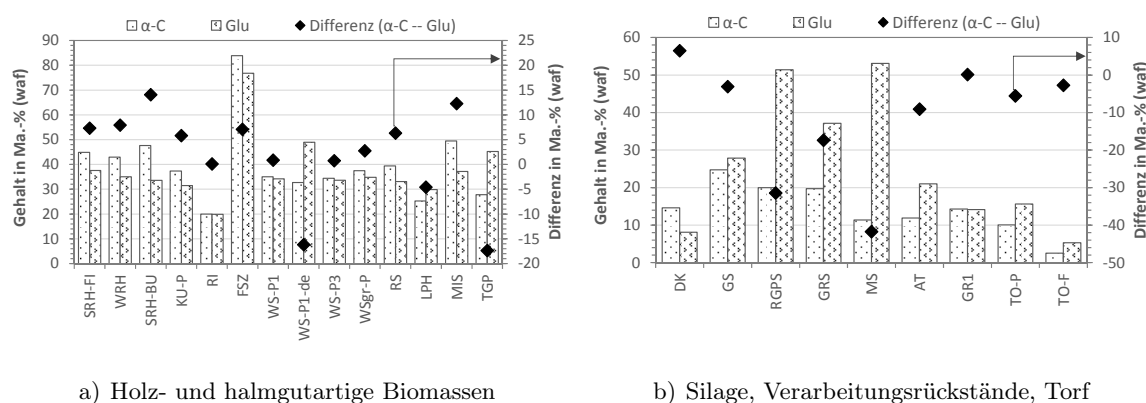
Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf einige **weitere Bestimmungsmethoden** verzichtet, die ggf. für die teilweise beträchtlichen unbestimmbaren Anteile, insbesondere beim Verfahren mittels saurer Hydrolyse in Verbindung mit der HPLC, verantwortlich sind. Dazu zählen die Bestimmung des säurelöslichen Lignins (ASL), des Acetyl-, des Protein- und des Uronsäuregehalts. Acetylgehalte sind nach SLUITER ET AL. (2008) insbesondere für Hemicellulosen relevant, deren Struktur auf Xylanketten basiert. Dies betrifft in dieser Arbeit die halmgutartigen Biomassen und die silierten Anbaubiomassen. TEMPLETON ET AL. (2010) bestimmten Acetylgehalte in Bagasse und Maisernteresten von 3,3 bzw. 2,9 Ma.-% (wf). Etwas niedriger (0,3–1,8 Ma.-% wf) lagen die Werte bei THAMMASOUK ET AL. (1997) an Federschwingelgras, Rutenhirse und Maisernteresten. Diese Biomassen zeigten zudem Uronsäuregehalte von 1,5 bis 2,1 Ma.-% (wf) (THAMMASOUK ET AL., 1997). Auf typische ASL-Gehalte wurde bereits in Abschnitt 2.1.2 (S. 12) hingewiesen.

Die **Proteingehalte** schwanken in der Literatur zwischen 0,6 bis 1,9 Ma.-% (wf) für Holz (TRUBETSKAYA ET AL., 2015) und 0,5 bis 6,3 Ma.-% (wf) für verschiedene halmgutartige Biomassen (TRUBETSKAYA ET AL., 2015; TEMPLETON ET AL., 2010; THAMMASOUK ET AL., 1997). Dabei ergeben sich bei Maisernteresten in den Untersuchungen von THAMMASOUK ET AL. (1997) etwa doppelt so hohe Werte wie bei TEMPLETON ET AL. (2010). Die Anwesenheit von Proteinen kann zudem durch den teilweisen Verbleib im säureunlöslichen Lignin dessen Wert erhöhen (SLUITER ET AL., 2008).

Anhand der Literaturwerte lässt sich feststellen, dass die Summe an Acetyl-, Uronsäure-, ASL- und Proteingehalt bei halmgutartigen Biomassen ca. 5 bis 20 Ma.-% (wf) ausmachen kann. Da für einige der hier untersuchten Biomassen keine Referenzwerte in der Literatur verfügbar waren, ist zu vermuten, dass die Gehalte dieser Stoffe auch noch höher liegen können.

Über den Vergleich der durch die unterschiedliche Methodik ermittelten Werte lassen sich Informationen darüber ableiten, welche Rolle der Anteil z. B. an nicht strukturgebundenen Zuckern ausmacht. Dies soll am Beispiel der Gehalte an  **$\alpha$ -Cellulose und Glucan** erfolgen (s. Abb. 4.6). Während bei den holz- und halmgutartigen Biomassen bis auf das entmineralisierte Weizenstroh und die Triticale-Ganzpflanze alle Proben höhere Gehalte an  $\alpha$ -Cellulose verglichen mit Glucan aufweisen (+2 bis +17 Ma.-% waf), liegt für die Ganzpflanzensilagen (RGPS, GRS, MS) der Glucangehalt 17 bis 42 Ma.-% (waf) höher. Nach EBRINGEROVÁ ET AL. (2005) sind die zu den Hemicellulosen gehörenden  $\beta$ -Glucane in höheren Anteilen in den Früchten von Getreidepflanzen enthalten. Neben diesem Beitrag deutet der Differenzbe-

trag zudem darauf hin, dass nicht strukturgebundene Oligo- oder Polysaccharide in größerer Menge enthalten sein können (vgl. auch Abb. C.7 im Anhang C). Bei den Silagen können diese u. a. während der Milchsäuregärung aus Spaltprodukten der  $\beta$ -Glucane oder der Cellulose entstanden sein. Letzteres würde auch die niedrigeren  $\alpha$ -Cellulosegehalte erklären. Beim entmineralisierten Weizenstroh könnten die erhöhten Gehalte an Glucan auf den partiellen Angriff von Cellulose- und Hemicellulosestrukturen bei der Behandlung mit Salzsäure zurückgeführt werden. Weiterhin ergeben sich auch bei Apfeltrester und Torf höhere Gehalte an Glucan verglichen mit  $\alpha$ -Cellulose, die jedoch deutlich unterhalb von 10 Ma.-% (waf) liegen.



**Abb. 4.6:** Vergleich der Gehalte an  $\alpha$ -Cellulose und Glucan für die verschiedenen Einsatzstoffe

Die **Hemicellulosegehalte**, welche aus der Differenz zwischen Holo-C und  $\alpha$ -C bestimmt werden, sind für alle Biomassen zwischen 5 und 19 Ma.-% (waf) höher als der aus den Polysacchariden Xylan, Arabinan, Galactan, Mannan und Rhamnan berechnete Hemicellulosegehalt HC\* (s. Abb. C.8 im Anhang C). Dies zeigt, dass durch die Differenzbildung weitere Komponenten den Hemicellulosen zugeschlagen werden, die bei der Bestimmung der Polysaccharide im unbestimmbaren Anteil verbleiben. Ein Vergleich der durch Delignifizierung ermittelten Holocellulosegehalte mit der Summe an Polysacchariden zeigt für RGPS, MS, GRS und TGP negative Werte (s. Abb. C.7 im Anhang C). Sie stellen die einzigen Proben dar, bei denen die Summe an Polysacchariden den Holocellulosegehalt übersteigt.

Für die Korrelationen des Pyrolyseverhaltens mit den Stoffgruppenparametern und das Aufstellen der Regressionsmodelle ist die Verwendung einfach und zuverlässig bestimmbarer Parameter wünschenswert. Dies spricht zunächst für die ermittelten Stoffgruppenwerte nach Variante 2 (Extraktion, saure Hydrolyse und Bestimmung der Zuckermonomere im Hydrolysat). Hier ergibt sich jedoch für alle Einsatzstoffe ein hoher unbestimmbarer Anteil, dessen Einfluss bei der Korrelation lediglich als Summenparameter berücksichtigt werden kann. Die Methode mittels Delignifizierung sowie alkalischer und saurer Hydrolyse ergibt für die holz- und halmgutartigen Biomassen nur geringe unbestimmbare Anteile, weshalb diese Werte als

bessere Grundlage für die Korrelationen und die Modellbildung erachtet werden. Die Verfahrensweise für die Bestimmung ist hier jedoch durch die Anzahl der Bestimmungsschritte aufwendiger. Die Gehalte an Glucan und Xylan als dominierende Polysaccharide sowie die Summe der hemicellulosebildenden Polysaccharide (Xyl, Ara, Gal, Man, Rha) werden ebenfalls in die Korrelationen einbezogen.

### 4.3 Physikalische Parameter

Porosität und Porenvolumen der Einsatzstoffe spielen bei der Pyrolyse z. B. für die Ausbildung der Kokseigenschaften, aber auch für die Teerbildung und -zusammensetzung eine Rolle (s. Abschnitt 2.4.1, S. 26). Die Partikelgrößenverteilung beeinflusst u. a. das Lückenvolumen der Schüttung und somit die Gasverweilzeit im Reaktor. Da ein Teil der verwendeten Einsatzstoffe in prozessierter Form vorlag (Kompaktierung, Silierung, Vergärung), ergeben sich veränderte Eigenschaften verglichen mit naturbelassenen Biomassen. Diesen Aspekten soll durch die Betrachtung dieser Größen Rechnung getragen werden.

#### Rohdichte, Reindichte und Porenvolumen

Tab. 4.5 zeigt die Wertebereiche für Roh- und Reindichte, Porosität und Porenvolumen für die Biomassengruppen. Die Einzelwerte sind in Tab. C.21 im Anhang C zusammengestellt.

Die **Rohdichten** der Biomassen zeigen eine Bandbreite von 567 bis 1451 kg/m<sup>3</sup>. Werte oberhalb von 1000 kg/m<sup>3</sup> sind ausschließlich den kompaktierten Biomassen zuzuordnen. Die Verarbeitungsrückstände, die Ölpflanze, die Torfpellets und SRH-FI besitzen mit > 1200 kg/m<sup>3</sup> die höchsten Rohdichten. Die kompaktierten Halmgüter und Silagen ordnen sich bei etwas niedrigeren Werten (1028–1152 kg/m<sup>3</sup>) ein. Die als Hack- oder Häckselgut vorliegenden Biomassen (WRH, SRH-BU, KU-P, RI, RS, MIS, TO-F) und der Fichtesulfitzellstoff weisen Rohdichten zwischen 567 und 950 kg/m<sup>3</sup> auf, wobei Rapsstroh und Rinde die geringsten Werte zeigen.

**Tab. 4.5:** Wertebereiche für Roh- und Reindichte, Porosität, Porenvolumen sowie Makro- und Mikroporenanteil für die verwendeten Einsatzstoffe (< 2 mm) nach Biomassegruppe

	$\rho_{roh}$ in kg/m <sup>3</sup>	$\rho_{rein}$ in kg/m <sup>3</sup>	$\epsilon$ in %	PV <sub>gesamt</sub> in mm <sup>3</sup> /g	PV <sub>makro</sub> in %	PV <sub>mikro</sub>
Holzartige Biomasse	660–1203	1423–1519	21–54	173–813	62–78	15–34
Biopolymere	949–1112	1581–1603	30–41	268–430	80–86	14–18
Torf	780–1286	1467–1616	12–52	95–663	72–78	15–21
Halmgutartige Biomasse	567–1133	1446–1529	24–61	215–1071	77–83	12–21
Ölpflanzen	1325	1447	8	63	41	46
Silierte Anbaubiomasse	1028–1152	1463–1495	23–30	195–289	75–83	13–15
Verarbeitungsrückstände	1294–1451	1507–1676	13–14	92–110	61	26–30

Die Schwankungsbreite bei den **Reindichten** ist mit 1423 bis 1676 kg/m<sup>3</sup> (RI bzw. GR1) gering. Die hohen Reindichten bei TO-F, GR1 und A-LIG1 resultieren aus den vergleichsweise hohen Aschegehalten (> 19 Ma.-% wf) und der Aschezusammensetzung mit hohen Anteilen an Quarz und Silikaten (TO-F, GR1) bzw. Natriumsulfat/-carbonat (A-LIG1) (s. Tab. C.9, Tab. C.11 im Anhang C). Die Dichten dieser Bestandteile liegen zwischen 2550–2760 kg/m<sup>3</sup>. Roh- und Reindichte stehen über die Porosität der Partikel nach Gl. (4.1) im Zusammenhang. Hohe Porositäten (35–61%) sind entsprechend bei den nicht kompaktierten Biomassen zu finden (z. B. RS, RI, TO-F). Der Drachenkopf zeigt mit 8 % den niedrigsten Wert.

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \quad (4.1)$$

Das **Gesamtporenvolumen** ist analog zur Rohdichte zwischen und innerhalb der einzelnen Biomassegruppen sehr unterschiedlich (63–1071 mm<sup>3</sup>/g), wobei sich auch hier der Einfluss der Kompaktierung in deutlich niedrigeren Porenvolumina (173–300 mm<sup>3</sup>/g) bei den pelletierten Biomassen zeigt. Das Porenvolumen der Biomassen besteht überwiegend aus Makroporen, deren Anteil zwischen 61–86 % liegt. Der Drachenkopf bildet mit nur 41 % eine Ausnahme, besitzt aber auch nur ein sehr niedriges Gesamtporenvolumen von 63 mm<sup>3</sup>/g. Es ist davon auszugehen, dass es durch die Temperaturerhöhung bei der Pelletierung der gesamten Pflanze zur Mobilität von akzessorischen Bestandteilen (Ölen) und zum Verfestigen von Proteinen gekommen ist, die zum weitgehenden Verschluss der offenen Porosität führten. Das geringste Gesamtporenvolumen neben DK weisen die Verarbeitungsrückstände und TO-P mit Werten bis 126 mm<sup>3</sup>/g auf. Die Verarbeitungsrückstände sowie einige holzartige Biomassen zeigen jedoch höhere Mikroporenanteile (24–34 %). Die Mikroporenanteile von halmgutartigen Biomassen, Silagen, Torf und den Biopolymeren sind mit 14 bis 21 % hingegen gering.

Die Ergebnisse zu Rohdichte und Porenvolumen werden durch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Biomassen in Abb. C.9 bis Abb. C.12 im Anhang C bestätigt.

### Morphologie und Partikelgrößenverteilung

Die unterschiedliche Beschaffenheit der Biomassen zeigt sich auch in der Partikelgrößenverteilung nach der Zerkleinerung auf die Zielkorngröße (< 2 mm). Die x<sub>50</sub>-Werte aus der Masseverteilung Q<sub>3</sub> für die verwendete Körnung liegen zwischen 0,23 (TO-F) und 1,33 mm (DK). TO-F bildet mit seinem hohen Feingutanteil (< 0,2 mm) von 31,2 Ma.-% eine Ausnahme. Bei den anderen Einsatzstoffen ergeben sich Feingutanteile zwischen 0,3 und 13,8 Ma.-% (DK bzw. WS-P2). Da auf eine Fraktionierung der Biomassen verzichtet wurde, ergeben sich Überkornanteile (> 2 mm) von 0 bis 15,7 Ma.-% (AT bzw. WRH). Hohe Überkornanteile treten insbesondere bei Hack- und Häckselgut (WRH, KU-P, MIS) auf, d. h. bei Partikeln mit einem hohen Länge/Breite-Verhältnis (niedrige Sphärizität  $\psi$ ).

Im Korngrößenbereich von 0,08–2 mm, in dem sich 77–99 Ma.-% der Partikel befinden, ergeben sich mittlere Sphärizitäten von 0,29 (MIS) bis 0,68 (GR1, TO-F). Die höchsten Werte sind dabei den Verarbeitungsrückständen und dem Torf mit 0,65–0,69 zuzuordnen. Alle weiteren Biomasseproben (außer MIS) weisen Sphärizitäten zwischen 0,43 und 0,58 auf. Es sind folglich längliche Partikel mit einem Länge/Breite-Verhältnis zwischen 3 und 5. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Biomassen in der Körnung  $< 2$  mm zeigen deren unterschiedliche Beschaffenheit (s. Abb. C.13 im Anhang C). Bei Partikelgrößen unterhalb von 50  $\mu\text{m}$  nähern sich die Sphärizitäten mit Werten zwischen 0,78 und 0,90 denen kugelförmiger Partikel an. Die Kenngrößen aus der Partikelgrößenverteilung sind für die Einsatzstoffe in Tab. C.22 und Tab. C.23 im Anhang C zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere aufgrund der Aufbereitungsart deutliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen und auch innerhalb der Biomassegruppen auftreten. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zum Pyrolyseverhalten und bei den Korrelationen zu berücksichtigen.

## 5 Einfluss verfahrenstechnischer und rohstofflicher Parameter

Das folgende Kapitel dient der Darstellung der Ergebnisse aus den Pyrolyseuntersuchungen im Festbettreaktor. Ausgehend von einer Diskussion der auftretenden Fehler in der Masse- und Elementebilanz bei verschiedenen Bilanzvarianten und der Wiederholbarkeit der Versuchsergebnisse (5.1) werden die Einflüsse der untersuchten verfahrenstechnischen Parameter auf Ausbeuten und Produkteigenschaften anhand der Referenzbrennstoffe dargestellt und diskutiert (5.2). Zudem wird die mathematische Beschreibung der temperaturabhängigen Ausbeuten betrachtet. Bei den Ergebnissen zu den rohstofflichen Faktoren wird insbesondere auf das Pyrolyseverhalten der Biopolymere eingegangen (5.3). Abschließend werden Temperatur- und Rohstoffeinfluss auf Produktausbeuten und -eigenschaften durch die Darstellung in Dreiecksdiagrammen verknüpft und daraus eine Möglichkeit zur weiteren Verwendung der Datensätze für die Prognose des Pyrolyseverhaltens ähnlicher Biomassen abgeleitet (5.4).

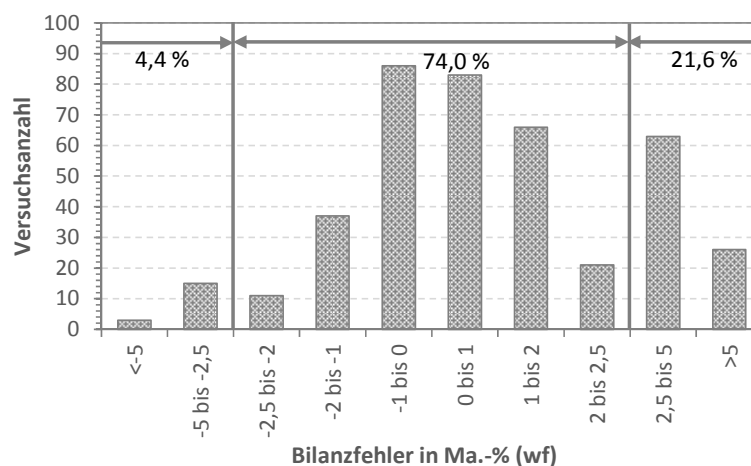
### 5.1 Bilanzfehler und Wiederholbarkeit

#### 5.1.1 Vergleich der Bilanzierungsvarianten und Bilanzfehler

Die bei den Pyrolyseversuchen auftretenden **Fehler in der Massebilanz** (nach Gl. 3.2, S. 69) lagen zwischen -5,4 und +12,3 Ma.- % (wf). Als zulässiger Fehler für die Versuche mit Schnellaufheizung wurde ein Intervall von -2,5 bis +2,5 Ma.-% (wf) festgelegt. Bei höheren Bilanzfehlern erfolgte eine Wiederholung des Experiments. Lediglich für die Versuche mit langsamen Aufheizgeschwindigkeiten (5 und 10 K/min) wurde die Fehlertoleranz auf einen Bereich zwischen -5 und +5 Ma.-% erhöht. Die Begründung dafür liegt im vergleichsweise hohen THF-Austrag (0,5–2 g) aus dem 2. Kondensatbehälter (KB2). Aufgrund der guten Kontaktierung zwischen Gas und Flüssigkeit in KB2 wird davon ausgegangen, dass der THF-Austrag durch die Sättigung des Gasstroms mit THF erfolgt. Die vergleichsweise lange Versuchszeit bei Aufheizraten von 5 und 10 K/min (50–100 min) bedingt vermutlich eine stärkere Erwärmung der Kühlflüssigkeit in der 2. Kondensationsstufe. Die Temperaturerhöhung führt zu einer stärkeren Sättigung des Gasstroms und somit zu einem höheren THF-Austrag.

Die Anzahl der Versuche in den verschiedenen Bilanzfehlerbereichen ist aus Abb. 5.1 zu entnehmen. Von insgesamt 411 Pyrolyseversuchen liegen 74 % im gesetzten Toleranzbereich.

Aufgrund der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Fehler, welche bei der Durchführung der Pyrolyseversuche auftreten können, ist ein Bilanzschluss für die Elemente C, H, N, S<sub>t</sub> und O mit den experimentell ermittelten Ausbeuten und Produktzusammensetzungen nicht möglich. Um die auftretenden Fehler zu bewerten und die Elementebilanz zu schließen wurden die in Abschnitt 3.4 (S. 69f) genannten Bilanzannahmen definiert und die nachfolgend auf-



**Abb. 5.1:** Verteilung des Fehlers in der Massebilanz bei den durchgeführten Pyrolyseversuchen (Gesamtversuchszahl: 411, Einzelversuche ohne Mittelwertbildung)

geführten Bilanzierungsvarianten angewendet. Die Ergebnisse werden nachfolgend anhand der Referenzeinsatzstoffe SRH-FI und WS-P1 diskutiert.

Es werden folgende **Bilanzierungsvarianten** (BV) berücksichtigt, wobei jeweils verschiedene Bilanzannahmen (BA) gelten:

**BV1:** Verwendung der analytisch bestimmten Ausbeuten und Zusammensetzungen **ohne Bilanzfehlerkorrektur** (*Es gelten die Bilanzannahmen BA1, BA2, BA4 und BA5 aus Abschnitt 3.4.*) → nur für Fehlerbetrachtung berücksichtigt

**BV2: Bilanzfehler (Ausbeute)** wird dem Teer/Öl zugerechnet, d. h. das Kondensat enthält den Bilanzfehler gemäß Gl. (3.3) (*Es gelten die Bilanzannahmen BA1–BA6 aus Abschnitt 3.4.*) → nur für Fehlerbetrachtung berücksichtigt

**BV2a:** Bilanzfehler (Massebilanz, s. Gl. (3.2) und Gl. (3.3)) wird der Teer/Öl-Ausbeute zugeschlagen, Verwendung der analytisch bestimmten Teer/Öl-Elementarzusammensetzung

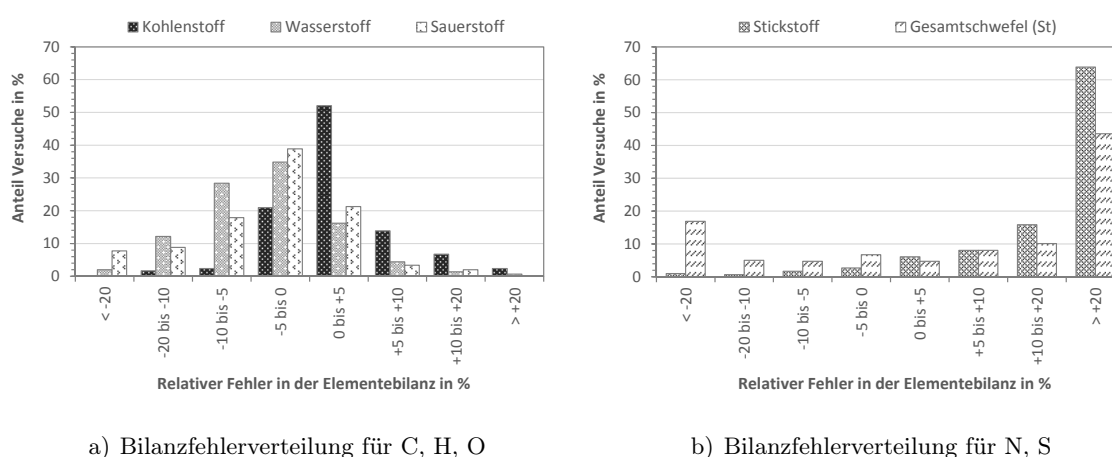
**BV2b:** Bilanzschluss für die Elemente durch Berechnung der Elementarzusammensetzung des Teer/Öls als Differenz zwischen Einsatzstoff und den Produkten Koks, Gas, Zersetzungswasser

**BV3: Bilanzschluss** auf Basis der Kohlenstoffbilanz, d. h. der Bilanzfehler (BF) wird der Kondensatausbeute zugeschlagen. Danach erfolgt eine Neuberechnung der Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute über die Kohlenstoffbilanz. Aus den neu berechneten Ausbeuten für T/Ö und ZW werden die Gehalte an H, N, S<sub>t</sub> und O im Teer/Öl über die Elementbilanz ermittelt (s. Abschnitt 3.4, BA6 und BA7, weiterhin gelten BA1–BA5). → in den folgenden Abschnitten für die **Ergebnisdarstellung verwendete Methode**

Ein Bilanzierungsbeispiel ist für jede Bilanzvariante im Anhang D.1 in Tab. D.1 bis Tab. D.4 aufgeführt.

Abb. 5.2 zeigt die Verteilung der relativen **Fehler nach BV2a** in der Elementebilanz für C, H, N, S<sub>t</sub> und O für alle untersuchten Biomassen. Die Elemente kommen in den Bilanzen sowohl über- als auch unterbestimmt vor. Auffällig ist dabei, dass für C, N und S<sub>t</sub> in über 67 % der Versuche eine Unterbestimmung vorliegt. Wasserstoff und Sauerstoff hingegen werden in etwa 75 % der Versuche überbestimmt. Dies legt nahe, dass die Wassergehalte im Kondensat bei der Karl-Fischer-Titration zu hoch bestimmt werden und folglich die Zersetzungswasserausbeute zu hoch berechnet wird. Die Ursachen dafür wurden bereits in Abschnitt 3.4.2 beschrieben.

Die geringsten relativen Fehler sind in der C-Bilanz (BV2a) zu finden (-5 und +5 %: 74 % der Versuchspunkte; -10 und +10 %: 89 %). Für Wasserstoff und Sauerstoff liegen 89, 84 bzw. 81 % der Versuchspunkte in einem Fehlerbereich von -10 bis +10 % (s. Abb. 5.2 a). Die auftretenden Fehler befinden sich für die Hauptelemente in einem akzeptablen Bereich, d. h. die Vorgehensweise bei Produktrückgewinnung, -aufarbeitung und -analyse ist hinreichend genau.



**Abb. 5.2:** Verteilung des Fehlers in der Elementebilanz nach Bilanzvariante BV2a (Versuchszahl: 296, berücksichtigt Mittelwertbildung bei Versuchen bei gleichen Prozessbedingungen)

Anders stellt sich die Situation bei den Heteroelementen Stickstoff und Schwefel dar. In der Stickstoffbilanz sind 94 % der Versuchspunkte unterbestimmt. Es fehlen dabei zwischen 0,4 und 77,5 % des im Einsatzstoff enthaltenen Stickstoffs. Die Stickstoffgehalte der Einsatzstoffe variieren um  $1,11 \pm 1,16$  Ma.-% (waf). Relative Bilanzfehler von  $> 20$  % treten bei 64 % der Versuche auf (s. Abb. 5.2 b). Stickstoff wird bei der Pyrolyse von Biomassen und biogenen Reststoffen in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen im Koks und im Kondensat bzw. Gas eingebunden (CHEN ET AL., 2012; JONG ET AL., 2007), wobei NH<sub>3</sub>, HCN und HCNO je nach Versuchsführung im gasförmigen oder flüssigen Produkt vorliegen. JONG ET AL. (2007)



geben bei TG-FTIR-Messungen eine Freisetzung von 32 bis 44 % des Brennstoffstickstoffs als  $\text{NH}_3$ , HCN und HCNO an. Bei der Festbettpyrolyse (drop-in) von CHEN ET AL. (2012) sind die Werte niedriger ( $\text{NH}_3$ : 4–12 %), die Einbindung im Teer/Öl liegt zwischen 15–55 %. Nach JONG ET AL. (2007) hängt die Menge an gebildeten  $\text{NH}_3$ , HCN und HCNO nicht vom Stickstoffgehalt in der Biomasse ab. CHEN ET AL. (2012) geben die Einbindungsform des Stickstoffs in der Biomasse als wesentliches Kriterium für entstehende Komponenten an und ordnen die größeren Anteile an heterozyklischen Stickstoffverbindungen im Teer/Öl den komplexen Zersetzungsmechanismen von Proteinen zu.

Es wird davon ausgegangen, dass  $\text{NH}_3$  aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser (541 g/l bei 20 °C, IFA-DGUV, 2016) und in Aceton (vgl. CHEN ET AL., 2012; SHORT ET AL., 1983: ca. 0,29 g  $\text{NH}_3$ /g Aceton bei 0 °C) überwiegend im Kondensat bzw. im THF des 2. Kondensatbehälters verbleibt. Einen Grund für die Differenzen in der Stickstoffbilanz können somit nicht im Kondensat verbleibende Verbindungen darstellen. Als viel wahrscheinlicher wird aber der Verlust bei der Abtrennung des THF im Rotationsvakuumverdampfer angesehen, wobei leichtflüchtige, stickstoffhaltige Verbindungen ins Lösungsmittel übergehen können. Folglich wird der im Teer/Öl detektierte Stickstoffgehalt unterbestimmt. Es ist davon auszugehen, dass ein Aufschlag der fehlenden Stickstoffmenge auf das Teer/Öl gerechtfertigt ist.

Die Fehler in der  $\text{S}_t$ -Bilanz liegen nur bei 24 % der Versuchspunkte zwischen -10 und +10 %. Für alle anderen Versuche fehlen zwischen 21,5 und 72 % oder die Werte sind mit -21,4 bis -255 % überbestimmt. Der Großteil der untersuchten Biomassen weist sehr niedrige Schwefelgehalte zwischen 0,1 und 0,4 Ma.-% (wf) auf (s. Tab. C.3 und Tab. C.4 im Anhang C), die in der Größenordnung der Nachweisgrenze des Elementaranalysators von 0,1 Ma.-% liegen. Auch bei den Einsatzstoffen mit höheren Schwefelgehalten (RS, DK, TO-F, GR1, A-LIG) kommt es zu hohen relativen Fehlern in der Schwefelbilanz. Eine Überbestimmung tritt insbesondere bei niedrigen Pyrolysetemperaturen auf.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Fehler in der C-Bilanz und der Überbestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff wurde abschließend **BV3** für den Bilanzschluss ausgewählt. Dabei wird von einer hinreichend genauen Bestimmung des C-Gehaltes im Teer/Öl ausgegangen. Die im weiteren Verlauf der Arbeit dargestellten Ergebnisse beziehen sich immer auf diese Bilanzvariante.

Tab. D.1 bis Tab. D.5 im Anhang D.2 fassen die absoluten und relativen Fehler in der Elementebilanz für  $A_{\text{neu}}$ , C, H, N,  $\text{S}_t$  und O für BV1, die zugrunde liegenden experimentell ermittelten Ausbeuten und analytisch bestimmten Elementarzusammensetzungen sowie die Neuberechneten Ausbeuten für Kondensat, Teer/Öl und Zersetzungswasser nach BV2a/b bzw. BV3 und den Vergleich der analytisch bestimmten und der berechneten (BV2b, BV3) Teer/Öl-Elementarzusammensetzung für die Referenzbrennstoffe SRH-FI und WS-P1 zusammen.

### 5.1.2 Wiederholbarkeit der Ergebnisse

Um die Signifikanz von auftretenden Trends innerhalb der Versuchsergebnisse bewerten zu können, erfolgten mit den Referenzbrennstoffen Weizenstroh WS-P1 und Sägerestholz SRH-FI bei ausgewählten Prozessbedingungen Untersuchungen zur Wiederholbarkeit ( $n=8$  bei 500 °C für WS-P1 und SRH-FI;  $n=4$  bei 700 °C für WS-P1). Die aus den Ergebnissen der Einzelversuche berechneten Mittelwerte und die daraus resultierenden prozentualen Standardabweichungen für Produktausbeuten, -zusammensetzung und weitere Eigenschaften sind in Tab. D.7 und Tab. D.8 in Anhang D.3 zusammengestellt. Die für die Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute sowie die Teer/Öl-Zusammensetzung angegebenen Werte beziehen sich auf die nach Bilanzvariante BV3 berechneten Größen (Methode s. Abschnitt 5.1.1). Die Wiederholungsversuche bei 500 °C für beide Einsatzstoffe erfolgten verteilt über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren, in dem die Versuche mit den verschiedenen Biomassen durchgeführt wurden. Sie beinhalten somit ebenfalls Unterschiede, die aus Anlagenveränderungen oder dem Einsatz verschiedener Micro-Gaschromatographen für die Gasanalyse resultieren.

Bei den Ausbeuten und folglich auch bei den Elementarzusammensetzungen treten die geringsten Abweichungen für Koks (0,3–4,5 %) und Kondensat (1,1–1,9 %) auf. Die höchsten Werte finden sich bei Zersetzungswasser (4,1–6,3 %) und Gas (2,7–9,1 %). Die Fehlerquellen, welche zu den Abweichungen führen, wurden bereits in Abschnitt 3.4.2 und Abschnitt 5.1.1 benannt und erläutert.

Für den Gesamtschwefelgehalt im Pyrolysegas ergeben sich bei 500 °C mit 77 % bzw. 110 % sehr hohe Abweichungen. Ursächlich dafür ist im Wesentlichen der geringe Anteil an  $H_2S$  und  $COS$  im Pyrolysegas. In Verbindung mit der Verdünnung des Gases mit Argon sinken die Volumenanteile dieser Komponenten auf  $< 0,005$  Vol.-% und liegen somit in der Größenordnung der Nachweisgrenze des Micro-GC für diese Verbindungen. Bei der Elementarzusammensetzung von Koks und Teer/Öl sind die Abweichungen bei den Wiederholungsversuchen mit Weizenstroh in einer akzeptablen Größenordnung (8,6–13,6 %), wohingegen beim Sägerestholz vergleichsweise hohe Werte zwischen 28,8 und 86,7 % auftreten. Die Gehalte an Gesamtschwefel in den Pyrolyseprodukten sind somit bei den Versuchsergebnissen kritisch zu bewerten und jeweils im Kontext mit den Schwefelgehalten im Einsatzstoff und den Nachweisgrenzen der Analysengeräte zu betrachten (s. auch Abschnitt 5.1.1).

Für die nachfolgenden Betrachtungen zum Einfluss der Prozessparameter sowie der Korrelation werden zur Bewertung der Signifikanz der Ergebnisse die größtmöglichen auftretenden Abweichungen aus Tab. D.7 und Tab. D.8 im Anhang D.3 herangezogen.

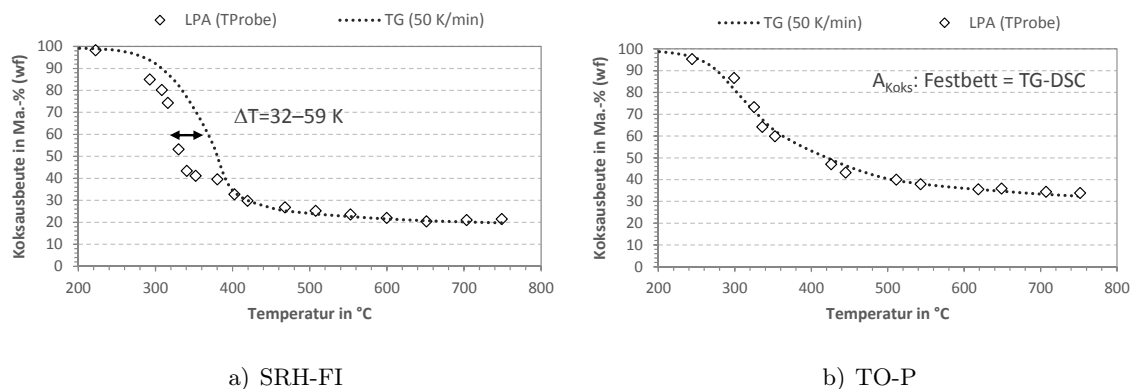
Für ausgewählte weitere Biomassen bzw. Parameterkombinationen erfolgten im Laufe der Untersuchungen ebenfalls Wiederholungsmessungen. Die Werte werden nachfolgend, soweit nicht anders gekennzeichnet, als Mittelwerte aus den Einzelmessungen angegeben.

## 5.2 Einfluss verfahrenstechnischer Parameter auf Produktverteilung und -zusammensetzung

### 5.2.1 Einfluss radialer Temperaturgradienten in der Biomasseschüttung

Beim gewählten Aufheizregime mit Vorwärmung des Rohrofens auf  $T_{\text{Pyro}} + 200 \text{ K}$  ergeben sich während, und bei Pyrolysetemperaturen  $< 400 \text{ °C}$  auch am Ende, des Versuchs radiale Temperaturunterschiede in der Schüttung. Diese hängen von verschiedenen Einflussfaktoren, wie den spezifischen Biomasseeigenschaften und der Temperaturdifferenz zwischen Reaktorwand und Probe (Triebkraft für den Wärmeübergang), ab. Da die Temperatur den Reaktionsfortschritt und somit Produktausbeuten und -zusammensetzung maßgeblich beeinflusst, soll hier zunächst der Einfluss radialer Temperaturgradienten auf die Koksausbeute anhand eines Vergleichs zwischen der Pyrolyse im Festbett und den TG-DSC-Messungen (50 K/min) diskutiert werden. In der TG-DSC kann aufgrund der sehr geringen Probenmengen (ca. 20 mg) und der präzisen Temperaturmessung von geringen Gradienten in der Probe ausgegangen werden.

Abb. 5.3 zeigt den Verlauf beispielhaft für SRH-FI und TO-P. Bei SRH-FI ist die Ausbeutekurve in der Hauptzersetzungsphase zwischen 300 und 400 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben ( $\Delta T = 32\text{--}59 \text{ K}$ ), wohingegen sich bei TO-P eine gute Übereinstimmung ergibt. Oberhalb von 400 °C verschwinden die Unterschiede in der Koksausbeuten auch bei SRH-FI.



**Abb. 5.3:** Vergleich des Temperaturverlaufs der Koksausbeute zwischen TG-DSC (50 K/min) und LPA (Schnellaufheizung) bei der Pyrolyse von SRH-FI und TO-P

Tab. 5.1 gibt eine Übersicht, zur **Temperaturverschiebung** zwischen Festbett- und TG-DSC-Untersuchungen. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Wärmetönung der Pyrolyse im Hauptzersetzungsbereich und der Temperaturverschiebung besteht nicht, da Unterschiede sowohl bei Biomassen mit überwiegend exo- (z. B. WS-P1) als auch endothermer Wärmetönung (z. B. FSZ, SRH-FI) auftreten.

Als weitere Ursache für die Verschiebung der Ausbeutekurve sind die Temperaturdifferenzen

**Tab. 5.1:** Übersicht zur Temperaturverschiebung zwischen TG-DSC und Festbett in der Hauptphase der pyrolytischen Zersetzung ( $< 400\text{ °C}$ )

$\Delta T$ zw. TG-DSC und Festbett	Einsatzstoffe
<i>Festbett: Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen</i>	
$40 \leq \Delta T \leq 60K$	KU-P, RI, FSZ, MIS, GS, RGPS
$30 \leq \Delta T \leq 40K$	SRH-FI, WRH, SRH-BU, WS-P1, TGP, MS
$10 \leq \Delta T \leq 25K$	WSgr, LPH
$\Delta T \leq 10K$	XY, A-LIG
<i>Keine Verschiebung</i>	
$\Delta T = 0K$	TO-P, TO-F, WS-P3, RS, DK, GRS

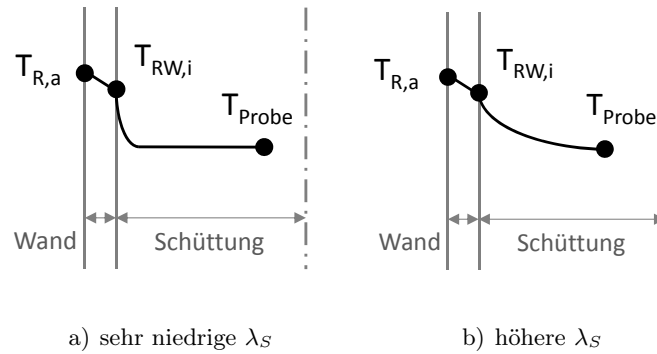
zwischen Reaktorauswand und Probe bei Versuchsende zu nennen. Für SRH-FI liegen diese zwischen 27–61 K, für TO-P zwischen 57–168 K (s. Tab. D.9 im Anhang D.5). Die Differenzen von  $> 70\text{ K}$  sind dabei auf Versuche mit der letzten Ofenkonfiguration (vgl. Abb. B.1 im Anhang B.3) zurückzuführen. Der Verlauf der Koksausbeute in Verbindung mit den Daten zur Temperaturdifferenz und zur Aufheizrate zeigen, dass hohe Temperaturdifferenzen nicht gleichzeitig mit einer großen Temperaturverschiebung der Ausbeuten einhergehen.

Der Haupteinfluss scheint somit von der effektiven **Wärmeleitfähigkeit der Schüttung**  $\lambda_{\text{sch}}$  auszugehen, welche primär von der Wärmeleitfähigkeit der Partikel  $\lambda_S$  und des durchströmenden Fluids  $\lambda_F$  sowie von der Porosität der Schüttung abhängt. Als sekundäre Einflussgrößen spielen u. a. die Partikelform und die Partikelgrößenverteilung eine Rolle, wobei bei Sphärizitäten von  $\psi = 0$ :  $\lambda_{\text{sch}} = \lambda_S$  gilt, während bei  $\psi = 1$ :  $\lambda_{\text{sch}} = \lambda_F$  ist. (TSOTSAS, 2013) Da die mittleren Sphärizitäten der Partikel zwischen 0,29 und 0,68 liegen (vgl. Abschnitt 4.3), trägt  $\lambda_S$  wesentlich zu  $\lambda_{\text{sch}}$  bei.

Zur Erklärung der Temperaturverschiebung soll die schematische Darstellung des radialen Temperaturprofils in der Schüttung in Abb. 5.4 beitragen. Nach der vergleichsweise schnellen Wärmeleitung durch die Reaktorwand ( $s = 2,5\text{ mm}$ ,  $\lambda \approx 50\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ), die einen Temperaturabfall von 3–4 K verursacht, ergeben sich für die Schüttung zwei Grenzfälle:

- sehr niedrige  $\lambda_S$ , d. h. steiler Temperaturabfall in Wandnähe und somit hohe radiale Gradienten  $\rightarrow$  Verschiebung der Ausbeutekurve zu niedrigeren Temperaturen und
- höhere  $\lambda_S$ , d. h. flacher Temperaturabfall in Wandnähe und kaum radiale Gradienten  $\rightarrow$  Ausbeuteverlauf im Festbett entspricht der Masseverlustkurve (TG-DCS).

Auf eine Berechnung des radialen Temperaturprofils in der Schüttung wird aufgrund der Vielzahl sich verändernder Stoffgrößen und der begrenzten Verfügbarkeit von Stoffwerten, insbesondere von  $\lambda_S$  für die verschiedenen Einsatzstoffe, verzichtet. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden als Pyrolysetemperaturen die in der Schüttung gemessenen Werte ( $T_{R,i}$ ) verwendet.



**Abb. 5.4:** Schematische Darstellung des radialen Temperaturprofils in der Schüttung bei Einsatzstoffen mit sehr niedriger und höherer Wärmeleitfähigkeit

### 5.2.2 Pyrolysetemperatur

Die fortschreitende Umsetzung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur ist u. a. an der Färbung des pyrolysierten Feststoffes erkennbar (s. Abb. 5.5, verschiedene Brauntöne bei teilweiser Umsetzung, schwarz bei weitestgehender Umsetzung zu Koks). Mit steigender Temperatur nimmt der Feingutanteil sichtbar zu, da es zur Schrumpfung des Feststoffes kommt.



**Abb. 5.5:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Feststoffe aus Weizenstroh WS-P1 (oben) und Sägereestholz, Fichte SRH-FI (unten) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Die folgenden Ausführungen zum Temperatureinfluss beziehen sich auf die Untersuchungen mit Vorwärmung des Rohrofens (Schnellaufheizung), d. h. die Aufheizrate ist von der gewählten Pyrolysetemperatur  $T_{PyTo}$  abhängig.

### Einfluss auf die Produktausbeuten

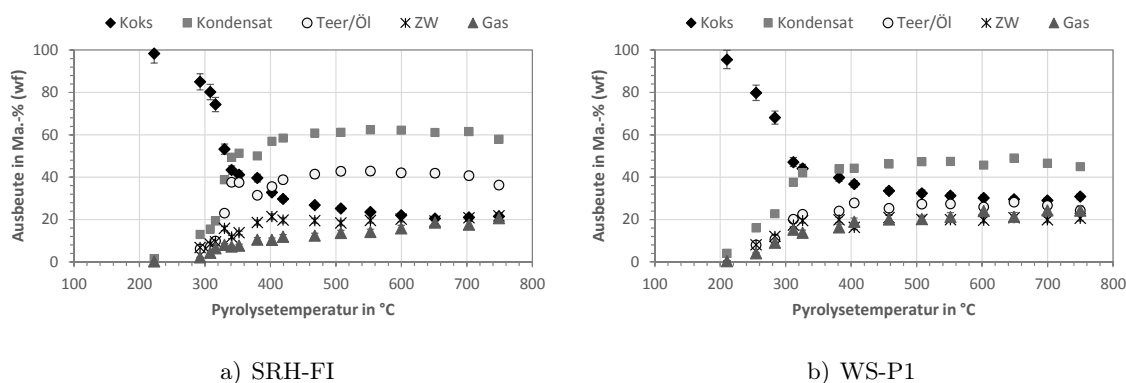
Mit den Veränderungen am Feststoff geht die Freisetzung der verschiedenen Produkte einher, die in Abb. 5.6 exemplarisch für die beiden Referenzbrennstoffe Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) gezeigt wird. Der Verlauf der Produktausbeuten in Abhängigkeit

von der Temperatur ist für die verschiedenen Biomassegruppen grundsätzlich ähnlich. Unterschiede liegen in der Starttemperatur der Zersetzung, den Temperaturbereichen der Zersetzungsphasen und der Höhe der erreichten Ausbeuten. Rohstoffbedingte Unterschiede werden eingehend in Kapitel 6 diskutiert.

Die Koksausbeute zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur einen zweistufigen Verlauf:

- 1. Phase (Hauptzersetzung): 180–420 °C, Abspaltung des Hauptanteils der flüchtigen Verbindungen in Form von Teeren/Ölen, Zersetzungswasser und Gasen, deutliche Masseabnahme des Feststoffes;
- 2. Phase der Zersetzung: 350–600 °C Abspaltung gasförmiger Verbindungen aus dem Feststoff (Teer/Öl-, ZW-Bildung bereits abgeschlossen), kontinuierliche aber deutlich geringere Masseabnahme des Feststoffes.

Die Unterschiede zwischen beiden Einsatzstoffen liegen im früheren Pyrolysebeginn bei WS-P1 und dem engeren Temperaturintervall für die Hauptzersetzung bei SRH-FI. Die Bildung kondensierbarer Verbindungen ist bei WS-P1 bei 350 °C und bei SRH-FI bis 420 °C abgeschlossen. Die Pyrolyse beider Einsatzstoffe ergibt ähnliche Zersetzungswasserausbeuten (ca. 20 Ma.-% wf), SRH-FI bildet jedoch eine größere Teer/Öl- und eine geringere Gasmenge. Begründen lassen sich die auftretenden Unterschiede durch die Stoffgruppenzusammensetzungen der beiden Biomassen (insbesondere HC-,  $\alpha$ -C-Gehalt).



**Abb. 5.6:** Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeuten bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1)

Die leichte Abnahme der Teer/Öl-Ausbeute zwischen 700 und 750 °C bei beiden Biomassen geht mit einer Zunahme der Koksausbeute einher und lässt auf sekundäre Reaktionen der freigesetzten Teere mit dem Koks schließen. Dass dies nur bei den Versuchen  $\geq 700$  °C auftritt, obwohl sekundäre Crackreaktionen der Teere/Öle bereits ab 500 °C vergleichsweise schnell ablaufen (BOROSON ET AL., 1989), ist darauf zurückzuführen, dass die Temperaturerhöhung im Festbett ( $AHG = f(T_{Pyro})$ ) schneller abläuft als der Abtransport der gebildeten flüchtigen



Verbindungen gewährleistet werden kann. Dieser Effekt trat bei allen Einsatzstoffen auf.

Der erhaltene Verlauf der Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für SRH-FI und WS-P1 stimmt weitestgehend mit anderen Arbeiten zur Pyrolyse von Holz und Stroh im Festbett, z. B. von RONSSE ET AL. (2013) und DI BLASI ET AL. (2000), überein. Unterschiede ergeben sich u. a. zu den Ergebnissen von ATEŞ & ERGINEL (2012) oder RAVEENDRAN & GANESH (1996b), die aufgrund der höheren Gas- und geringeren Kondensatausbeuten deutliche Einflüsse von Sekundärreaktionen zeigen. Interessant ist der Vergleich mit der Arbeit von KORNMAYER (2009) zur Schnellpyrolyse von Weichholz und Weizenstroh im Doppelschneckenreaktor bei 500 °C. KORNMAYER (2009) erzielte etwas niedrigere Koks- (-5 Ma.-% wf) und entsprechend höhere Gasausbeuten bei vergleichbaren Kondensat- und Teer/Öl-Mengen. Dies zeigt, dass die Bedingungen für die Festbettpyrolyse in dieser Arbeit hinsichtlich hoher Teer/Öl-Ausbeuten günstig sind.

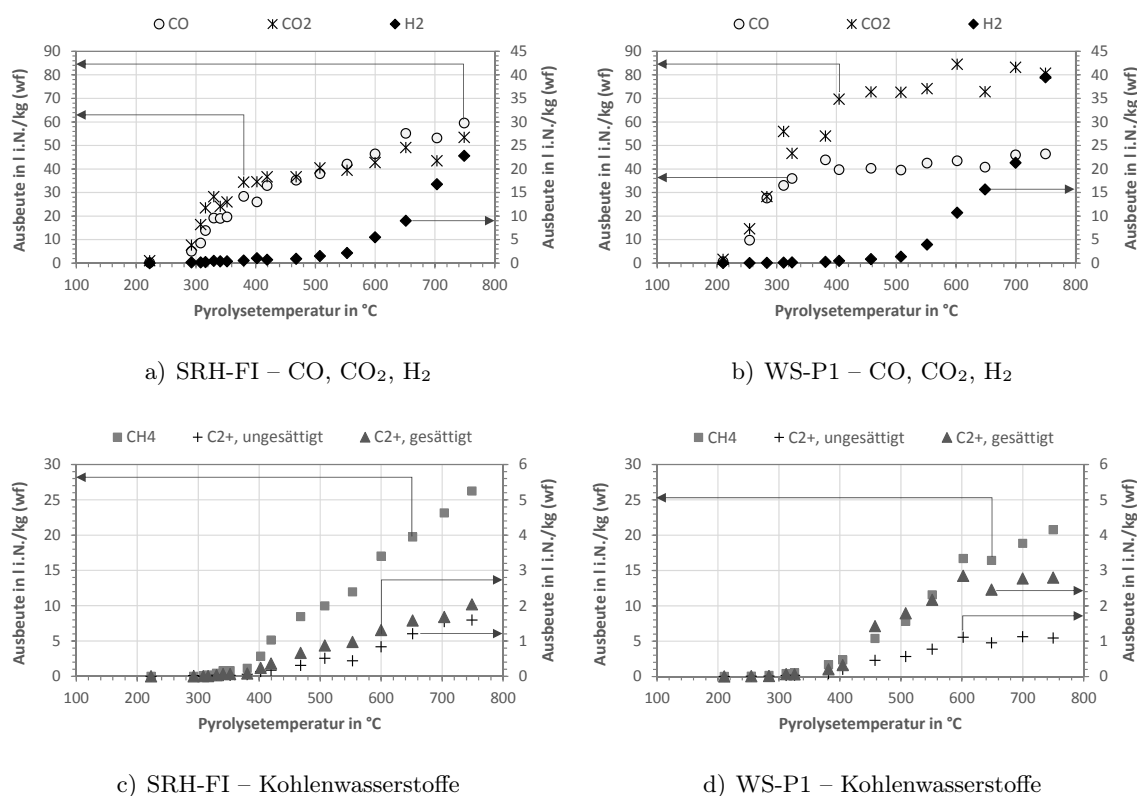
### **Einfluss auf die Gaszusammensetzung**

Die Freisetzung der Gaskomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur ist anhand der kumulierten Gasspeziesausbeuten aus Abb. 5.7 ersichtlich. Auf die Darstellung der schwefelhaltigen Verbindungen ( $\text{H}_2\text{S}$ , COS) wird aufgrund der geringen entstehenden Mengen verzichtet.  $\text{CO}_2$  und CO stellen insbesondere unterhalb von 500 °C die dominierenden Spezies im Pyrolysegas dar. Die Hauptfreisetzung der beiden Komponenten läuft parallel und findet zwischen 250 und 400 °C statt, wobei die Ausbeuten in vergleichbaren Größenordnung liegen. Bei der Pyrolyse des Weizenstrohs steigt in der 2. Phase die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute bis ca. 400 °C weiter an, während die CO-Freisetzung bis 350 °C weitgehend abgeschlossen ist (s. Abb. 5.7 b.). Oberhalb von 400 °C stagniert auch die  $\text{CO}_2$ -Entbindung und es stellt sich ein Verhältnis von  $\text{CO}_2/\text{CO}$  um 1,8 ein. Bei der Pyrolyse des Sägerestholzes wird die oberhalb von 400 °C stattfindende kontinuierliche Gasfreisetzung u. a. durch die stetige Entbindung von  $\text{CO}_2$  und CO verursacht. Das Verhältnis der Ausbeuten bleibt bei 1:1.

Die  $\text{H}_2$ -Freisetzung beginnt ab etwa 450 °C und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung exponentiell zu (s. Abb. 5.7 a., b.). Während die Starttemperatur der  $\text{H}_2$ -Bildung im Wesentlichen temperaturabhängig ist, also dem gleichen Mechanismus folgt, ist die entbundene Menge rohstoffabhängig.

$\text{CH}_4$  und weitere kurzketten gasförmige Kohlenwasserstoffe werden in signifikanten Mengen ab 350 bis 400 °C gebildet (s. Abb. 5.7 c., d.). Bei den  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen dominiert  $\text{C}_2\text{H}_6$  vor  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Geringe Mengen an i- und n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  treten ebenfalls auf. Die  $\text{CH}_4$ -Freisetzung erfolgt bei steigenden Pyrolysetemperaturen kontinuierlich und ist bei WS-P1 etwas geringer. Bei der Pyrolyse von SRH-FI werden ungesättigte und gesättigte  $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe in ähnlichen Mengen und vergleichsweise kontinuierlich gebildet. WS-P1 zeigt hingegen nur bis 600 °C eine verstärkten Entbindung dieser Spezies, setzt jedoch etwa die

2,5- bis 3-fache Menge an gesättigten  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen gegenüber den ungesättigten Verbindungen frei. Die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls rohstoffabhängig.



**Abb. 5.7:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten an CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen bei der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1)

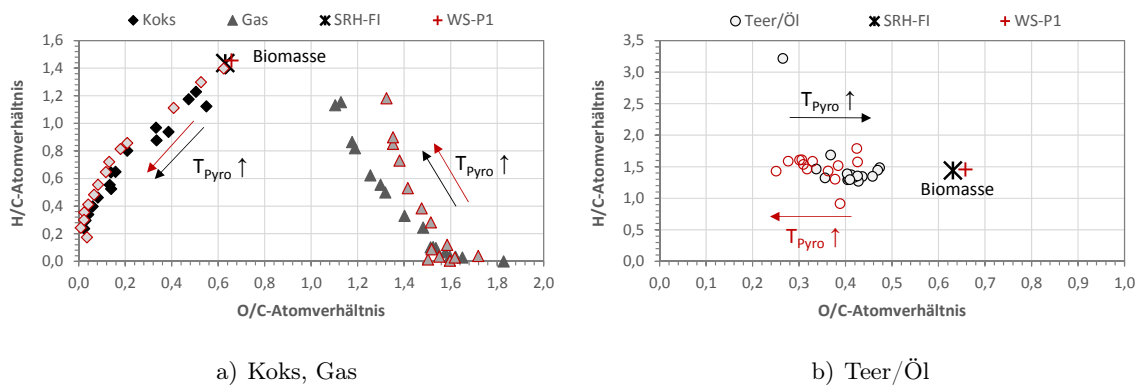
Der Entbindungsverlauf der Gase und die rohstoffbedingten Unterschiede sind mit den Arbeiten von [KORNMEYER \(2009\)](#) und [DI BLASI ET AL. \(2001, 2000, 1999\)](#) vergleichbar.

### Einfluss auf die O/C- und H/C-Atomverhältnisse der Pyrolyseprodukte

Bereits [XIN ET AL. \(2013\)](#) und [JULIEN ET AL. \(1991\)](#) nutzten van-Krevelen-Diagramme zur Darstellung der ablaufenden Reaktionen bei der Cellulosepyrolyse. [KORNMEYER \(2009\)](#) bezog in seine Darstellung bei 500 °C auch Gas, Teer/Öl und die Biomasse ein. Abb. 5.8 zeigt die Veränderungen der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur anhand der O/C- und H/C-Atomverhältnisse für SRH-FI und WS-P1.

Ausgehend vom Einsatzstoff kommt es mit fortschreitender Zersetzung zu einer Abnahme des O/C- und H/C-Verhältnisses im **Feststoff**, wobei in der Hauptzersetzungsphase Dehydratisierungs- (-H<sub>2</sub>O), Decarboxylierungs- (-CO<sub>2</sub>), Decarbonylierungsreaktionen (-CO) und Depolymerisierungsreaktionen eine Rolle spielen. Die Änderung der negativen Steigung bei O/C um 0,2 und H/C um 0,8 kann mit dem Ende der Hauptzersetzungsphase gleichgesetzt werden. In





**Abb. 5.8:** Einfluss der Temperatur auf die O/C- und H/C-Atomverhältnisse der Produkte aus der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1). *Schwarze/graue Symbole, schwarze Pfeile ... SRH-FI. Rot umrandete Symbole, rote Pfeile ... WS-P1.*

der 2. Zersetzungsphase dominieren die  $CH_4$ -, die  $H_2$ -, und bei SRH-FI die  $CO$ -Abspaltung aus dem Feststoff, weshalb H/C gegenüber O/C stärker abfällt. Dies zeigt sich auch im Anstieg des H/C-Verhältnisses der Pyrolysegase. Bei niedrigen Temperaturen liegt O/C im Gas zwischen 1,5 und 1,8 und H/C lediglich unterhalb von 0,1, da  $CO_2$  und  $CO$  dominieren.

Bei fortschreitender Pyrolyse reduziert sich durch die Entbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auch der Flüchtigengehalt des Feststoffes sowie die Gehalte der Heteroelemente Stickstoff und Schwefel (Abb. D.5 im Anhang D.4). FB und O zeigen dabei einen ähnlichen Verlauf wie die Koksausbeute, während der Wasserstoffgehalt stetig abnimmt. Bei 750 °C liegen die Gehalte flüchtiger Bestandteile im Koks bei etwa 7 Ma.-% (wf) und die von Sauerstoff bei < 3 Ma.-% (wf). Die geringen Unterschiede in der Koks zusammensetzung zwischen SRH-FI und WS-P1 zeigen sich auch in Abb. 5.8. Die Stickstoffeinbindung im Koks sinkt bis auf 20 % (SRH-FI) bzw. 30 % (WS-P1) bei 550 °C.

Die O/C-Verhältnisse im **Teer/Öl** verhalten sich in Abhängigkeit von der Temperatur konträr für die beiden Einsatzstoffe (s. Abb. 5.8 b.). Während bei WS-P1 steigende Pyrolysetemperaturen zur Verringerung führen, kommt es bei SRH-FI zum Ansteigen. Das hohe H/C- und das geringe O/C-Verhältnis bei SRH-FI bei tiefen Temperaturen (293 °C) kann möglicherweise auf die Freisetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Extraktstoffe) zurückgeführt werden. Das H/C durchläuft sowohl bei der Pyrolyse von WS-P1 als auch von SRH-FI ein Minimum bei  $O/C \approx 0,38$  (325 °C) bzw.  $O/C \approx 0,42$  (400 °C). Nach Ende der Teer/Öl-Entbindung oberhalb von 420 °C ändert sich die Teer/Öl-Zusammensetzung nur vergleichsweise wenig (vgl. Abb. D.6 im Anhang D.4). Erst oberhalb von 700 °C bewirkt die Verringerung der Teer/Öl-Ausbeute durch Sekundärreaktionen auch eine Änderung der Zusammensetzung ( $C \uparrow$ ,  $O \downarrow$ ). Die Entwicklung der H/C- und O/C-Verhältnisse im Teer/Öl bedingt sich aus der Freisetzung

der verschiedenen kondensierbaren Spaltprodukte aus der Zersetzung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie deren Beeinflussung durch Prozessbedingungen und die Anwesenheit anorganischer Bestandteile. Auf mögliche Zusammenhänge zwischen der molaren Zusammensetzung (C, H, O) mit den gebildeten Verbindungen wird in Abschnitt 5.4 eingegangen.

Die erzielten Werte für die H/C- und O/C-Verhältnisse der Produkte bei der Pyrolyse von WS-P1 sind mit denen von KORNMEYER (2009) vergleichbar.

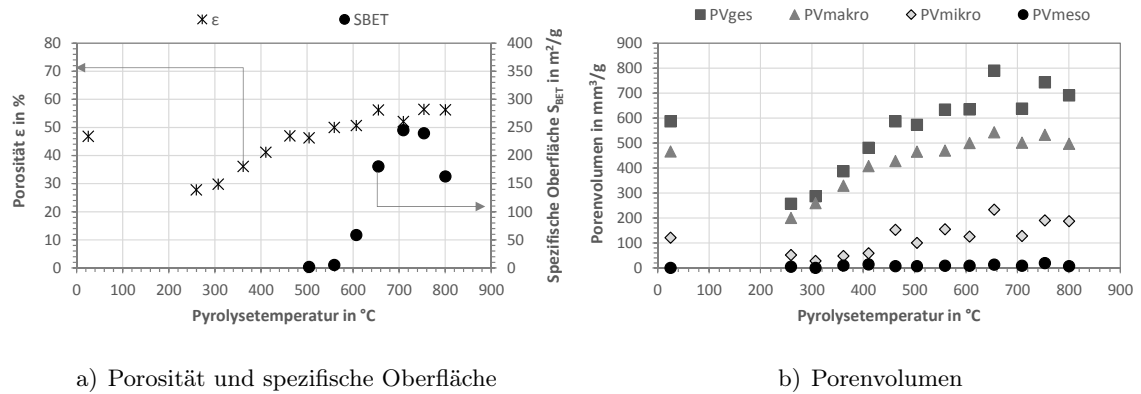
Die Veränderungen in den Eigenschaften der Produkte führen auch zu unterschiedlichen **Brennwerten** (s. Tab. D.7 im Anhang D.4). Während der Koks Brennwert insbesondere in der Hauptzersetzungsphase deutlich ansteigt ( $O \downarrow$ ,  $C \uparrow$ ) und Werte zwischen 25 MJ/kg (wf) für WS-P1 und 31 MJ/kg (wf) für SRH-FI erreicht, nimmt der Pyrolysegasbrennwert über den gesamten Zeitraum kontinuierlich zu ( $CO \uparrow$ ,  $CH_4 \uparrow$ ,  $H_2 \uparrow$ ). Bei SRH-FI kommt es oberhalb von 500 °C zu einer weiteren Brennwerterhöhung des Kokes infolge der weiteren CO-Abspaltung (500–750 °C: +3 MJ/kg wf). Die niedrigeren Koks Brennwerte bei WS-P1 sind auf dessen höheren Aschegehalt zurückzuführen. Die Pyrolysegase aus SRH-FI sind aufgrund der geringeren  $CO_2$ -Anteile im Gas brennwertreicher ( $\geq 500$  °C: 7–11 MJ/kg wf) als die Gase aus der Pyrolyse von WS-P1 (5–9 MJ/kg wf). Die Teer/Öl-Brennwerte sind bei niedrigen Pyrolysetemperaturen am höchsten und zeigen ebenfalls ein Minimum bei minimalem H/C-Verhältnis und maximalem Sauerstoffgehalt. Oberhalb von 500 °C ändern sich die Werte hingegen kaum. Nach Abschluss der Teer/Öl-Freisetzung liegen die Werte bei SRH-FI mit ca. 27 MJ/kg (wf) etwas unterhalb von WS-P1 mit 28–30 MJ/kg wf.

### Einfluss auf die Kokseigenschaften

Die Freisetzung flüchtiger Fragmente (Gase, Teere/Öle) bei der Pyrolyse führt neben den Änderungen in der Zusammensetzung auch zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Feststoffes, u. a. zur Entwicklung von zusätzlichem Porenvolumen (s. Abb. 5.9 für WS-P3). Infolge der starken Masseabnahme in der Hauptzersetzungsphase (65 Ma,-% bis 460 °C) nimmt die Rohdichte ab und die Reindichte steigt, u. a. durch die Anreicherung mit anorganischen Bestandteilen, was zu einer Porositätszunahme um 69 % führt.

Die Porosität des Feststoffes reduziert sich zwischen Ausgangsstoff und dem Feststoff aus der Pyrolyse bei 260 °C um fast 50 %. Mögliche Ursachen können eine deutliche Schrumpfung der Partikel mit Beginn der Pyrolyse oder eine zu niedrig bestimmte Rohdichte des Ausgangsmaterials sein, zumal dieses Verhalten bei keinem der anderen Einsatzstoffe festgestellt wurde und WS-P3 verglichen mit den anderen Pellets eine eher niedrigere Rohdichte von 797 kg/m<sup>3</sup> aufweist.

Die Entwicklung des **Gesamtporenvolumens** ist bei den Biomassen in der Hauptphase der Zersetzung aufgrund der starken Entbindung größerer Bruchstücke (Teere/Öle) überwiegend auf die Makroporenbildung zurückzuführen (s. Abb. 5.9 b.). Zusätzliches Mikroporenvolumen



**Abb. 5.9:** Einfluss der Temperatur auf spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen der Koks aus der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P3)

entsteht bei WS-P3 ab ca. 420 °C also nach Abschluss der Teer/Öl-Freisetzung. Die Mikroporenbildung sollte auch eine Entwicklung der **spezifischen Oberfläche** des Koks nach sich ziehen, die jedoch erst oberhalb von 550 °C einsetzt und dann bis 700 °C exponentiell auf 245  $\text{m}^2/\text{g}$  ansteigt (s. Abb. 5.9 a.). Die Bildung von Mikroporenvolumen und innerer Oberfläche hängt maßgeblich mit der ab 450 °C deutlich zunehmenden Freisetzung gasförmiger Bruchstücke aus dem Koks (u. a.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) zusammen (XIN ET AL., 2013). Der Rückgang der spezifischen Oberfläche oberhalb von 750 °C bei der Pyrolyse ist nicht ungewöhnlich und kann entweder aus einer Ablagerung von Teeren/Ölen in den Poren resultieren ( $A_{\text{Teer/Öl}} \downarrow$ , Koks: FB  $\uparrow$ , O  $\uparrow$ ) oder auf die zunehmende Aromatisierung der Feststoffstrukturen zurückzuführen sein (XIN ET AL., 2013; KRZACK, 1997). Ähnliche Trends hinsichtlich des Beginns der Oberflächenentwicklung zeigen auch die Arbeiten von RONSSE ET AL. (2013) für Holz- und Strohkokse und von XIN ET AL. (2013) für Cellulose. VALENZUELA-CALAHORRO ET AL. (1987) erhielten für die Pyrolyse von Eichenholz bereits ab 400 °C einen Anstieg der spezifischen Oberfläche, erhielten jedoch ebenfalls einen Verlauf mit Maximum bei 600–700 °C.

Die Entwicklung der physikalischen Kokeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur verläuft für die untersuchten Einsatzstoffe ähnlich. Die genauen Temperaturbereiche, in denen z. B. die Entwicklung des Mikroporenvolumens stattfindet, sowie die absoluten Werte sind rohstoffabhängig und stehen in engem Zusammenhang mit den Abläufen bei der Zersetzung. So ergeben sich z. B. bei der Pyrolyse von SRH-FI deutlich höhere spezifische Oberflächen (bis 447  $\text{m}^2/\text{g}$ ) und größere Mikroporenanteile (40–60 %) bei etwas geringerem Gesamtporenvolumen (s. Tab. D.19 im Anhang D.5).

Produktausbeuten, -zusammensetzungen und weitere -eigenschaften sind für die Pyrolyse von SRH-FI und WS-P1 in Abhängigkeit von der Temperatur in Tab. D.10 bis Tab. D.19 im Anhang D.5 zusammengefasst.

### 5.2.3 Empirische Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten

Ähnlich wie in den Arbeiten von [ATEŞ & ERGINEL \(2012\)](#), [BRADLEY ET AL. \(2011\)](#) und [ARIN & DEMIRBAS \(2004\)](#) wurde versucht, eine empirische Gleichung zur mathematischen Beschreibung der Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur zu finden. Hierzu wurde die Methode der nichtlinearen Regression unter Verwendung der Software ORIGIN 8G Pro (*Fa. Originlab*) genutzt. Mit der Anwendung einfacher polynomieller oder logarithmischer Funktionen konnte keine adäquate Anpassung an die Versuchsdaten erreicht werden, wenn der gesamte Zersetzungsbereich zwischen 200 und 750 bzw. 800 °C beschrieben werden soll.

Der Verlauf der Produktausbeuten (s. Abb. 5.6) in Abhängigkeit von der Temperatur ähnelt sigmoidalen Funktionen, weshalb verschiedene Varianten für die Beschreibung getestet wurden. Die besten Ergebnisse ließen sich mittels der **zweifachen Boltzmann-Funktion** nach Gl. (5.1) erzielen, wobei sieben Parameter für die Anpassung herangezogen werden. Diese werden nachfolgend anhand von Abb. 5.10 für eine abnehmende (Koksausbeute) und eine ansteigende Funktion (Gasausbeute) erklärt.

$$A_P(T) = A_{P,0} + \Delta A_P \cdot \left[ \frac{X}{1 + e^{\frac{T-T_{W1}}{k_1}}} + \frac{1-X}{1 + e^{\frac{T-T_{W2}}{k_2}}} \right] \quad (5.1)$$

In Gl. (5.1) fließen folgende Parameter ein:

$A_{P,0}$  ... minimale Ausbeute im Temperaturverlauf

$\Delta A_P$  ... Differenz zwischen minimaler und maximaler Ausbeute

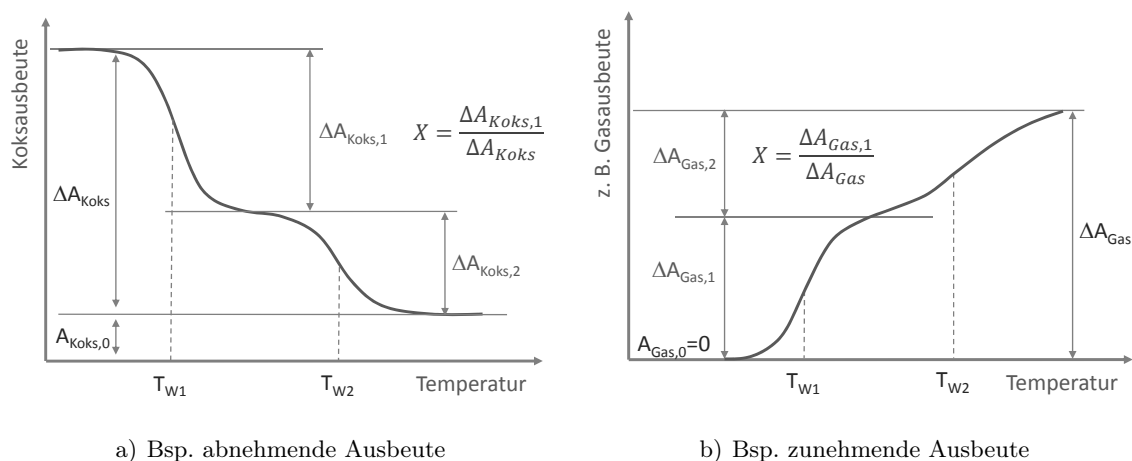
$X$  ... Verhältnis der Ausbeuten der 1. Stufe zur Ausbeutedifferenz  $\Delta A_P$

$T_{W1}, T_{W2}$  ... Temperatur im Wendepunkt der Ausbeutekurve in der 1. bzw. 2. Stufe

$k_1, k_2$  ... Anstieg der Tangente im Wendepunkt der Ausbeutekurve in der 1. bzw. 2. Stufe

Die zweifache Boltzmann-Funktion stellt einen zweistufigen, sigmoidalen Verlauf dar. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit bei der Pyrolyse besitzt jede Stufe unterschiedliche Anstiege (positiv/negativ), welche durch die Parameter  $T_W$  und  $k$  repräsentiert werden. Die in den einzelnen Stufen erreichten Ausbeuten werden durch das Splitverhältnis  $X$  charakterisiert. Mechanistisch lässt sich eine zweistufige Zersetzung bzgl. der Koksausbeute mit der Pyrolyse der Holocellulose (HC/CEL) (1. Stufe) und der des Lignins (2. Stufe) begründen. Eine zweistufige Zersetzung (CEL, LIG) für die mathematische Beschreibung wurde auch von [NIKSA \(2000\)](#) im von ihm entwickelten FLASHCHAIN-Modell verwendet.

Grundsätzlich wäre auch die Abbildung der Temperaturabhängigkeit der Koksausbeute mit einer dreifachen Boltzmann-Funktion möglich, bei der jede Stufe die Zersetzung eines Biopolymers repräsentiert. Dieser Ansatz wurde jedoch nicht verfolgt, da eine hinreichend genaue Beschreibung mit der gewählten Funktion erzielt werden konnte und sonst drei zusätzliche Parameter für die Regressionsgleichung notwendig gewesen wären.



**Abb. 5.10:** Schematische Darstellung der zweifachen Boltzmannfunktion mit den zugehörigen Parametern zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten im Festbettreaktor

Die **Regression** zur Anpassung der Gleichungsparameter an die Versuchsdaten erfolgt durch Iteration (Marquardt-Levenberg-Algorithmus). Der  $\chi^2$ -Toleranzwert als Zielwert für die Konvergenz wurde auf  $10^{-9}$  festgelegt. Für die Iteration werden die in Tab. 5.2 angegebenen Bedingungen für die Parameter der Regressionsgleichung definiert. Um die Anpassung zu verbessern, wurde zu den experimentell ermittelten Ausbeuten für jeden Einsatzstoff ein zusätzlicher Stützpunkt bei einer Temperatur zwischen 170 und 200 °C gesetzt, an dem noch kein Umsatz infolge der Pyrolyse zu erwarten ist ( $A_{\text{Koks}}=100$  und  $A_{\text{Gas}}=A_{\text{Kond}}=A_{\text{T/Ö}}=0$  Ma.-% waf).

**Tab. 5.2:** Bedingungen für die Parameter der Regressionsgleichung  $A_{P,i}=f(T_{\text{Pyro}})$

Ausbeute	Koks	Gas	Kondensat	Teer/Öl
$A_{P,0}$	$A_{\text{Koks},0}^*$	0	0	0
$\Delta A_P$	$100 - A_{\text{Koks},0}^*$	$\leq A_{\text{Gas,max}}$	$\leq A_{\text{Kond,max}}$	$\leq A_{\text{T/Ö,max}}$
X		$0 \leq X \leq 1$		
$k_1, k_2$	$k_1, k_2 \geq 1; k_1 \leq k_2$		$k_1, k_2 \leq -1$	
$T_{W1}, T_{W2}$	$200 \leq T_{W1} \leq T_{W2} \leq 750$ (800) °C			

\* entspricht dem experimentell ermittelten Wert bei 750 °C bzw. bei 700 °C, falls ein Anstieg der Koks- und Gasausbeute durch Sekundärreaktionen vorlag

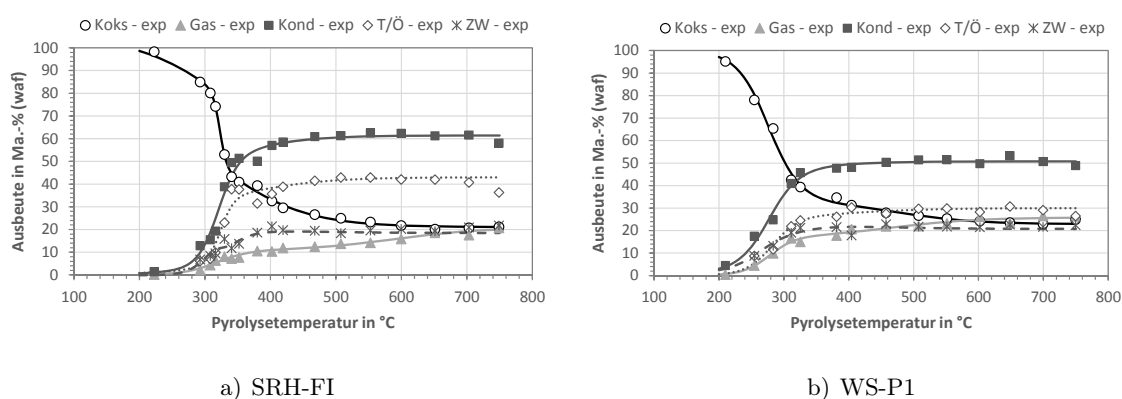
Die **Parameter der Funktion** sowie die Güte der Regression sind beispielhaft für die Referenzbrennstoffe SRH-FI und WS-P1 in Tab. 5.3 dargestellt. Zur Veranschaulichung dient zudem Abb. 5.11, die die berechneten Ausbeuten (*Linien*) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten (*Datenpunkte*) zeigt. Abb. 5.11 zeigt auch die über Differenz aus den Daten der Kondensat- und der Teer/Öl-Ausbeuten berechnete Zersetzungswasserausbeute.

**Tab. 5.3:** Parameter der Regressionsgleichungen  $A_P=f(T_{Pyro})$  für die Produktausbeuten bei der Pyrolyse der Referenzbrennstoffe SRH-FI und WS-P1 im Bereich zwischen 200 und 750 °C

Ausbeute	$A_{P,0}$ in Ma.-% (waf)	$\Delta A_P$	X	$T_{W1}$ in °C	$T_{W2}$ in °C	$k_1$ in 1/K	$k_2$	$R^2$	SFQ
<i>SRH-FI</i>									
Koks	21,06	84,01	0,39	322,9	325,4	5,3	64,6	0,998	27,00
Gas	0	20,72	0,52	318,1	589,4	-25,0	-65,0	0,979	10,36
Kond	0	61,42	0,79	320,7	358,0	-15,5	-55,0	0,977	141,27
Teer/Öl	0	43,00	0,70	323,7	366,6	-10,5	-62,5	0,925	184,45
<i>WS-P1</i>									
Koks	22,89	77,11	0,87	276,4	475,8	24,4	60,5	0,994	42,57
Gas	0	25,83	0,66	277,8	468,1	-20,0	-65,0	0,978	16,37
Kond	0	50,78	0,84	277,2	284,2	-22,5	-65,0	0,984	47,25
Teer/Öl	0	30,00	0,86	282,4	400,0	-20,0	-67,5	0,943	40,99

Für die Koks-, Gas- und Kondensatausbeute bei den Referenzbrennstoffen ließen sich mit Werten zwischen 0,977 und 0,998 sehr hohe Regressionskoeffizienten erzielen. Für die Teer/Öl-Ausbeuten liegen die Werte etwas niedriger (0,925–0,943), was im Wesentlichen auf die stärkere Streuung der Messwerte zurückzuführen ist. Größere Abweichungen zwischen Messwerten und berechneten Werten werden auch an hohen Fehlerquadratsummen (SFQ) deutlich, weshalb dieser Parameter als weiteres Gütekriterium für die Regression angegeben ist.

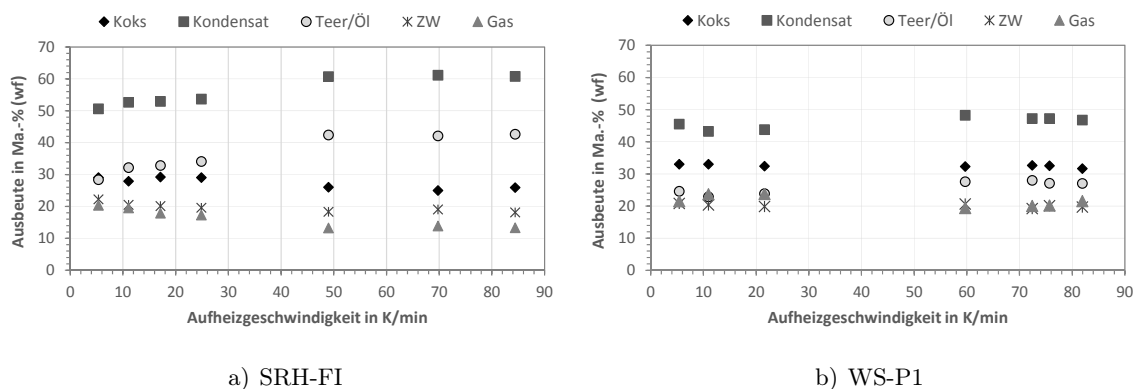
Tab. 5.3 macht außerdem deutlich, dass für einige Parameter der Gleichung rohstoffbedingte Unterschiede bestehen (z. B.  $\Delta A_P$ ,  $T_{W1}$ ,  $T_{W2}$ ,  $k_1$ , X), während andere Parameter für SRH-FI und WS-P1 in einer ähnlichen Größenordnung liegen (z. B.  $k_2$ ) und somit im Wesentlichen durch die Prozessbedingungen bestimmt werden.



**Abb. 5.11:** Vergleich der experimentell bestimmten Produktausbeuten (Datenpunkte) mit den über die Regressionsgleichungen (Linien) berechneten Werten für SRH-FI und WS-P1

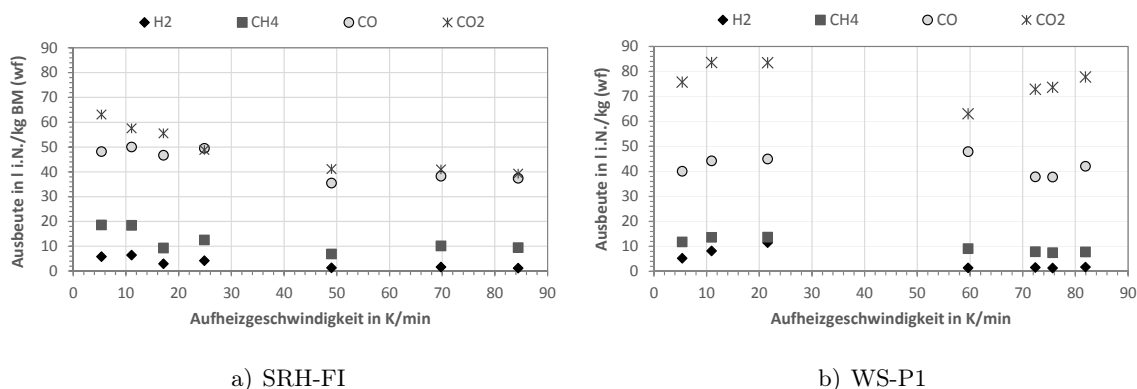






**Abb. 5.12:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C

Die verstärkte Freisetzung kondensierbarer organischer Verbindungen bei der Pyrolyse des cellosereichen SRH-FI resultiert somit zwischen 5 und 25 K/min aus einer Verschiebung der Pyrolysemechanismen wie sie u. a. von [PISKORZ ET AL. \(1989\)](#) für steigende Aufheizraten bei der Cellulosepyrolyse postuliert wurde. Dies wird auch durch die Abnahme der CO<sub>2</sub>-Ausbeute bestätigt (s. Abb. 5.13 a.). Die Bildung von H<sub>2</sub> und CO bleibt weitestgehend unbeeinflusst, jedoch nimmt die CH<sub>4</sub>-Ausbeute ab (s. Abb. 5.13 a.). Hinzu kommt weiterhin eine Verschiebung der Ausbeuten an gesättigten (↓) und ungesättigten (↑) C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen (s. Abb. D.9 im Anhang D.7). Diese tritt auch bei WS-P1 aber in geringerem Maß ein.



**Abb. 5.13:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die H<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>-, CO- und CO<sub>2</sub>-Ausbeute bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C

Der Einfluss der Aufheizrate auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung ist im untersuchten Bereich vergleichsweise gering (s. Abb. D.10 im Anhang D.7 a.). Die steigende Teer/Öl-Ausbeute bei der Pyrolyse von SRH-FI bis 50 K/min führt zu einer verstärkten Freisetzung sauerstoffhaltiger Verbindungen ins Teer/Öl (O ↑, C ↓) und gleichzeitig zu einer verringerten

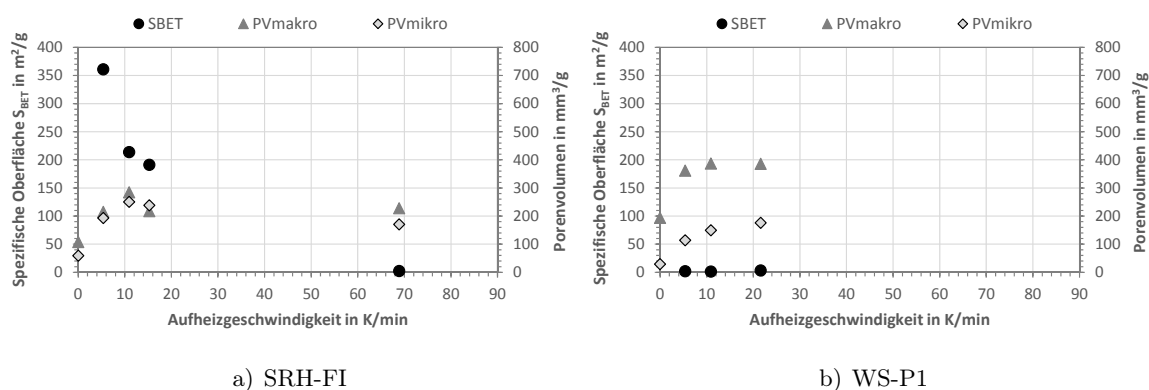


Einbindung von Stickstoff und Schwefel. Offensichtlich wird insbesondere die  $\text{CO}_2$ -Bildung über Decarboxylierungsreaktionen gehemmt und der Sauerstoff bleibt in größeren, kondensierbaren Fragmenten eingebunden. Ein konträrer Trend ist für die Pyrolyse von WS-P1 zu beobachten. Bis 10 K/min steigen der Kohlenstoff- und der Stickstoffgehalt im Teer/Öl an (s. Abb. D.10 im Anhang D.7 b.). Gleichzeitig sinkt infolge der stärkeren CO- und  $\text{CO}_2$ -Freisetzung die Sauerstoffeinbindung und die Teer/Öl-Ausbeute geht leicht zurück. Weiterhin werden auch größere Mengen an  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  gebildet (s. Abb. 5.13 b.). Es wirken somit rohstoffabhängig verschiedene Reaktionsmechanismen.

Ein Vergleich langsamer ( $\leq 25$  K/min) und schnellerer Aufheizraten ( $\geq 50$  K/min) hat allerdings für beide Einsatzstoffe ähnliche Auswirkungen auf die Freisetzung flüchtiger Verbindungen. Während die Gasausbeute, infolge verminderter Bildung an  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , CO und insbesondere  $\text{CO}_2$ , abnimmt, steigt die Teer/Öl-Ausbeute aufgrund stärkerer Sauerstoffeinbindung. Gleichzeitig sinken jedoch die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte im Teer/Öl. Die Ausbeuteunterschiede liegen für WS-P1 lediglich im Bereich von +2,8 Ma.-% (wf), also deutlich niedriger als bei SRH-FI.

### Einfluss auf die Kokseigenschaften

Einen großen Einfluss besitzt die Aufheizrate auf die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Kokse (s. Abb. 5.14). Die Veränderungen scheinen jedoch ähnlich wie bei den Ausbeuten und Produktzusammensetzungen einem Grenzwert zuzustreben. Die Kokse aus WS-P1 weisen bei 500 °C noch keine Oberfläche in einer nennenswerten Größenordnung auf (vgl. auch Abb. 5.9, S. 102 für WS-P3). Der Koks aus SRH-FI hingegen besitzt bei 5 K/min eine spezifische Oberfläche von 361  $\text{m}^2/\text{g}$ . Diese nimmt mit steigender Aufheizrate deutlich ab und erreicht bei der Schnellaufheizung mit 70 K/min lediglich noch 2,4  $\text{m}^2/\text{g}$  (s. Abb. 5.14 a.).



**Abb. 5.14:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  und Porenvolumen ( $\text{PV}_{\text{makro}}$ ,  $\text{PV}_{\text{mikro}}$ ) der Kokse aus der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C. Porenvolumen PV der Biomasse bei 0 K/min.

Steigende Aufheizraten im Bereich bis 10 K/min führen bei beiden Einsatzstoffen zur Zunahme des Porenvolumens durch den Zuwachs an Makro- und Mikroporen (s. Abb. 5.14). Ähnlich wie bei den Ergebnissen zum Temperatureinfluss weist auch hier SRH-FI einen mikroporöseren Koks auf ( $X_{\text{mikro}} \approx 50\%$ ). Infolge des höheren Makroporenvolumens liegen die Gesamtporenvolumina beim Koks aus WS-P1 jedoch etwas höher. Der Zuwachs an Makroporenvolumen wird durch die verstärkte Freisetzung flüchtiger Verbindungen erzeugt, wobei dieser bei SRH-FI aus der Entbindung von Teeren/Ölen und bei WS-P1 aus gasförmigen Komponenten ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) resultiert. Die Bildung von Mikroporenvolumen könnte hingegen mit der Freisetzung von ungesättigten gasförmigen Verbindungen zusammenhängen, die bei beiden Einsatzstoffen in diesem Aufheizratenbereich stattfindet.

### Auswirkungen der Rohstoffzusammensetzung auf den Einfluss der Aufheizrate

Die Untersuchungen an weiteren Einsatzstoffen (WRH, TGP, MS) bei 500 °C bzw. 600 °C (TO-F) ergaben in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit teilweise unterschiedliche Trends, insbesondere hinsichtlich der Gasspeziesausbeuten und der Koks- sowie Teer/Öl-Zusammensetzung. Dies zeigte sich bereits beim Vergleich von SRH-FI und WS-P1. Gemeinsamkeiten liegen in der verstärkten Teer/Öl-Freisetzung bei steigender Aufheizgeschwindigkeit, die insbesondere zwischen 5 und 25 K/min erfolgt und bei noch schnellerer Aufheizung einem Grenzwert zuzustreben scheint. Die Ausbeuteveränderungen fallen rohstoffabhängig unterschiedlich hoch aus (vgl. Tab. 5.4 und Abb. D.11 im Anhang D.7).

**Tab. 5.4:** Einfluss steigender Aufheizraten auf die Produktausbeuten zwischen den Versuchen bei 5 K/min und Schnellaufheizung bei 500 °C bzw. 600 °C (TO-F)

Ausbeute <sup>a</sup>	Rangfolge <sup>b</sup>	Differenz in Ma.-% (wf)
Koks ↓	MS > WRH > TGP > SRH-FI > WS-P1 > (TO-F) <sup>c</sup>	-7,6—+0,1
Kondensat ↑	SRH-FI > MS > WRH > TGP > WS-P1 > TO-F	+2,2—+10,1
Teer/Öl ↑	SRH-FI > WRH = MS > TO-F > TGP > WS-P1	+3—+14
ZW ↓	SRH-FI = WRH > TO-F > MS > (TGP) > WS-P1	-3,9—+0,74
Gas ↓	SRH-FI > TO-F > WS-P1 > TGP > MS > (WRH)	-7,1—+0,2

<sup>a</sup> Angabe des Trends für steigende Aufheizraten; <sup>b</sup> Angabe vom höchsten zum niedrigsten Wert (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens); <sup>c</sup> Angaben in () kennzeichnen umgekehrten Trend

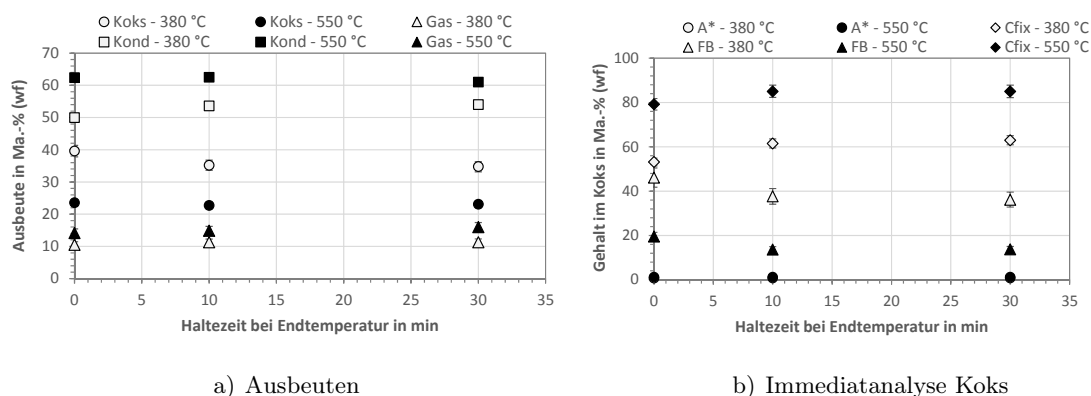
Die erhöhte Teer/Öl-Entbindung geht mit einer Abnahme der Zersetzungswasserausbeute einher (außer bei TGP). Die Steigerung in der Teer/Öl-Freisetzung kann lediglich bei WRH, TGP und MS auf eine zunehmende Umsetzung des Feststoffes ( $A_{\text{Koks}} \downarrow$ ) zurückgeführt werden. Bei den anderen Einsatzstoffen hingegen resultiert diese aus einer Verschiebung innerhalb der flüchtigen Bestandteile ( $A_{\text{Gas}} \downarrow$  bei SRH-FI,  $A_{\text{ZW}} \downarrow$  bei WS-P1, TGP). Hinsichtlich der Effekte

auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung verhalten sich WRH, MS und TO-F wie SRH-FI (d. h. C ↓, O ↑ bei steigender Aufheizrate) und TGP wie WS-P1 (O ↓, C ↑). Aufgrund des deutlichen Einflusses bei der Pyrolyse von SRH-FI auf die Teer/Öl-Ausbeute wurde zunächst ein Einfluss durch den  $\alpha$ -Cellulosegehalt vermutet. Ein Blick auf die Unterschiede in der Stoffgruppenzusammensetzung (vgl. Tab. C.17 und Tab. C.18 im Anhang C) zeigt jedoch, dass die Effekte noch von weiteren Parametern ausgehen.

Die Untersuchungen mit verschiedenen Aufheizraten zeigen, dass insbesondere im Bereich bis 50 K/min Veränderungen der Produktausbeuten und -eigenschaften auftreten, diese oberhalb von 50 K/min jedoch weitestgehend verschwinden. Dies lässt die Annahme zu, dass die Versuche zur Temperaturvariation trotz der unterschiedlichen Aufheizraten (50–100 K/min) nicht wesentlich durch die veränderliche Aufheizrate beeinflusst werden. Die Effekte der Aufheizrate machen eine rohstoffabhängige Betrachtung nötig.

### 5.2.5 Feststoffverweilzeit bei Pyrolyseendtemperatur

Die Ergebnisse zum Einfluss der Verweilzeit im Bereich zwischen 0 und 30 min für die Pyrolyse des Sägerestholzes SRH-FI bei 380 und 550 °C sind in Abb. 5.15 und Abb. 5.16 dargestellt. Bei 380 °C kommt es zwischen 0 und 10 min Verweilzeit zur weiteren pyrolytischen Umsetzung, was an der Abnahme der Koks- und Zunahme der Kondensat- (+3,6 Ma.-% wf) bzw. Teer/Öl-Menge erkennbar ist (s. Abb. D.12 im Anhang D.5). Eine Veränderung der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung konnte nicht festgestellt werden (s. Abb. D.13 b. im Anhang D.5).



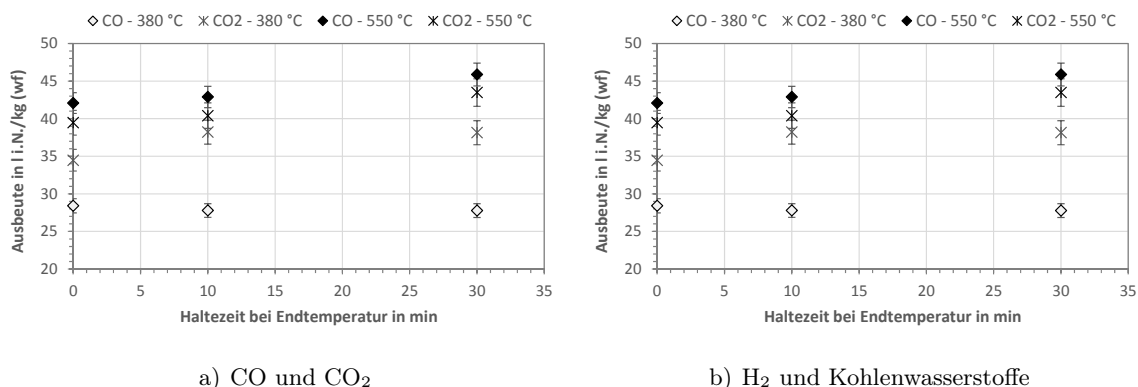
**Abb. 5.15:** Einfluss der Feststoffverweilzeit auf Produktausbeuten und Immediatanalyse des Kokes bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) bei 380 und 550 °C

Die geringfügige Zunahme der Gasausbeute ist auf eine Verdopplung der Ausbeuten an CH<sub>4</sub> (+1,3 l i. N./kg wf) und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und eine weitere Freisetzung

von  $\text{CO}_2$  (+3,7 l i. N./kg wf) zurückzuführen (s. Abb. 5.16). Dies führt in Verbindung mit der erhöhten Teer/Öl-Freisetzung zu einer Verringerung des Flüchtigengehaltes im Koks (O ↓, H ↓, s. Abb. D.13 a. im Anhang D.5).

Bei 550 °C lassen sich für die Ausbeuten kaum Unterschiede (max.  $\pm 1,5$  Ma.-% wf) in Abhängigkeit von der Verweilzeit erkennen. Es ist jedoch ein Einfluss bei der Immediatanalyse des Kokes zwischen 0 und 10 min (s. Abb. 5.15 b.) sowie in den Ausbeuten der verschiedenen Gasspezies im gesamten untersuchten Verweilzeitbereich (s. Abb. 5.16) feststellbar. So steigen die Ausbeuten an  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  insbesondere zwischen 10 und 30 min. Zwischen 0 und 10 min kommt es hingegen zu einer verstärkten Freisetzung von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen, was wahrscheinlich auf die Spaltung von kondensierbaren organischen Verbindungen zurückgeführt werden kann (Teer/Öl: -0,9 Ma.-% wf). Die Steigerung der Gesamtgasausbeute bei 550 °C liegt zwischen +9,7 und +18,3 l i. N./kg (wf) für 10 bzw. 30 min (jeweils gegenüber dem Versuch mit 0 min).

Sehr kurze Verweilzeiten reichen somit nicht aus, um bei niedrigeren Temperaturen die Teer/Öl-Entbindung abzuschließen und bei höheren Temperaturen die Abspaltung von gasförmigen Bruchstücken am Feststoff vollständig zu realisieren.



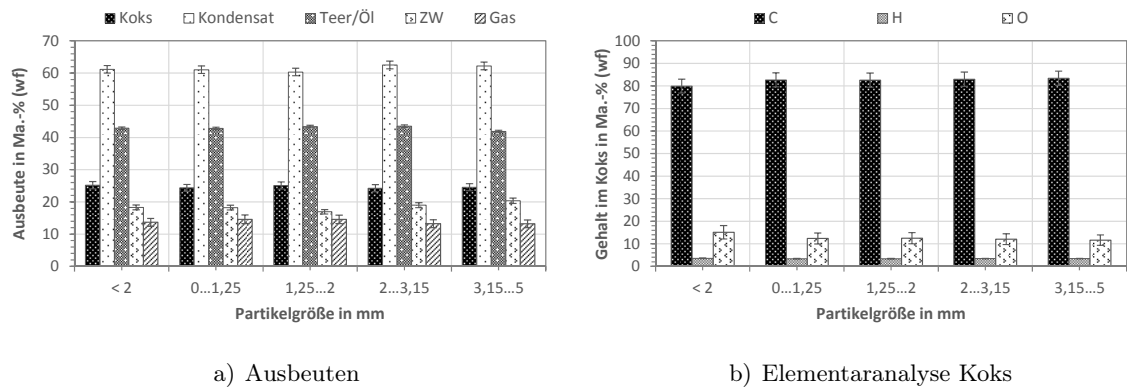
**Abb. 5.16:** Einfluss der Feststoffverweilzeit auf die Gasspeziesausbeuten bei der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte (SRH-FI) bei 380 und 550 °C

### 5.3 Einfluss rohstofflicher Parameter auf Produktverteilung und -zusammensetzung

#### 5.3.1 Partikelgröße

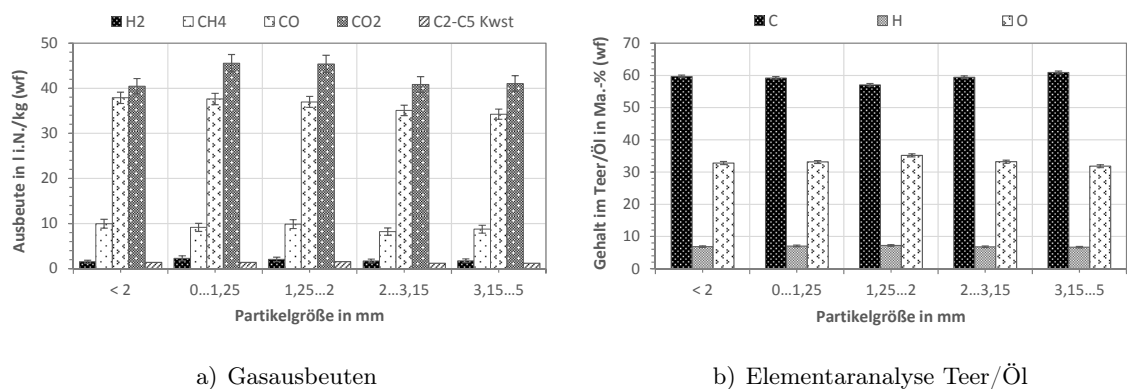
Die Ergebnisse zum Einfluss der Partikelgröße bei der Pyrolyse von Sägereistholz SRH-FI bei 500 °C sind in Abb. 5.17 und Abb. 5.18 dargestellt. Bei den Produktausbeuten und der Koks zusammensetzung zeigen sich kaum signifikante Einflüsse. Lediglich bei den Fraktionen

1,25–2 mm, 2–3,15 mm und 3,15–5 mm sind geringfügige Veränderungen in der Teer/Öl- bzw. Zersetzungswasserausbeute sichtbar. Letztere steigt mit zunehmender Partikelgröße zuungunsten der Teer/Öl-Ausbeute leicht an (s. Abb. 5.17 a.). Dies geht mit einer Zunahme des Kohlenstoff- und einer Verringerung des Sauerstoffgehaltes im Teer/Öl einher (s. Abb. 5.18 b.).



**Abb. 5.17:** Einfluss der Partikelgröße auf die Produktausbeuten und die Elementaranalyse des Kokes bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) bei 500 °C

Ein signifikanter Einfluss auf die Ausbeuten an CO und CO<sub>2</sub> lässt sich insbesondere bei den Fraktionen 0–1,25 mm und 1,25–2 mm erkennen (s. Abb. 5.18 a.). CO fällt bei steigender Partikelgröße stetig. Für die CO<sub>2</sub>-Ausbeute ergeben sich bei den beiden kleineren Korngrößenklassen deutlich höhere Werte. Für die Mischfraktion < 2 mm und die Fraktionen > 2 mm liegen die Werte in einer ähnlichen Größenordnung.



**Abb. 5.18:** Einfluss der Partikelgröße auf die Gasspeziesausbeuten und die Teer/Öl-Elementaranalyse bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) bei 500 °C

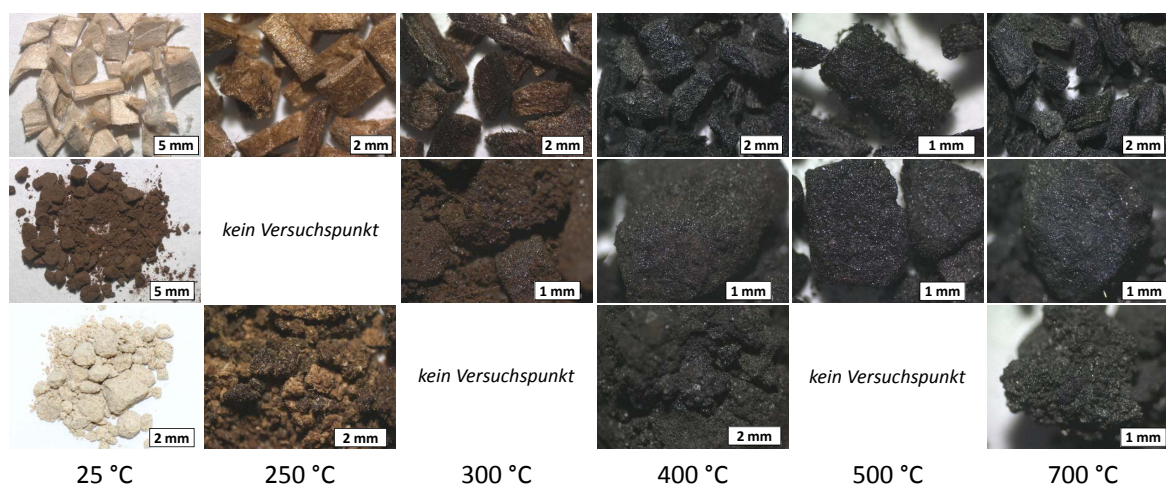
Die Fraktion < 2 mm enthält ca. 78 Ma.-% zwischen 0–1,25 mm, womit grundsätzlich zu erwarten wäre, dass ein ein ähnliches Produktspektrum aus der Pyrolyse beider Kornfraktionen resultiert. Die Ausbeuten an Kondensat (Teer/Öl, ZW), die Teer/Öl-Elementaranalyse

sowie die Ausbeuten an CO und gasförmigen C2-C5-Kohlenwasserstoffen sind nahezu identisch. Abweichungen existieren in der CO<sub>2</sub>- und geringfügig in der Koks- ausbeute sowie der Koks- zusammensetzung (FB, C, O). Die Veränderungen lassen sich jedoch nicht durch das Pyrolyseverhalten der Kornfraktion zwischen 1,25–2 mm erklären.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Pyrolyseversuchen der verschiedenen Einsatzstoffe außerhalb des Hauptzersetzungsbereiches nur geringfügige Unterschiede im Pyrolyseverhalten infolge verschiedener Korngrößenverteilungen zu erwarten sind.

### 5.3.2 Pyrolyse von Zellstoff, Xylan und Alkali-Lignin

Die Biopolymere in Form von Fichtesulfitzellstoff FSZ, Xylan (aus Birkenholz) XY und Alkali-Lignin A-LIG wurden als Grundbausteine der Biomasse in die Untersuchungen einbezogen, da sie bei vielen Rohstoffparametern die Bandbreite an möglichen Werten komplettieren. Zudem bestimmen ihre Anteile in der Biomasse und ihre chemische Struktur das Pyrolyseverhalten der Biomassen wesentlich mit. Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren auf den Pyrolyseprozess (s. Abschnitt 2.4) war es trotz bereits in der Literatur vorhandener Arbeiten zu den Biopolymeren notwendig, diese bei den hier angewandten Bedingungen zu untersuchen. Die Ergebnisse zu Produktverteilung und -eigenschaften in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur werden nachfolgend dargestellt. Das pulverförmig vorliegende A-LIG und XY wurde für den Einsatz im Festbett agglomeriert, um eine durchströmbare Schüttung zu erhalten. Die unterschiedliche Beschaffenheit der Proben und der erzeugten Kokse zeigt Abb. 5.19.



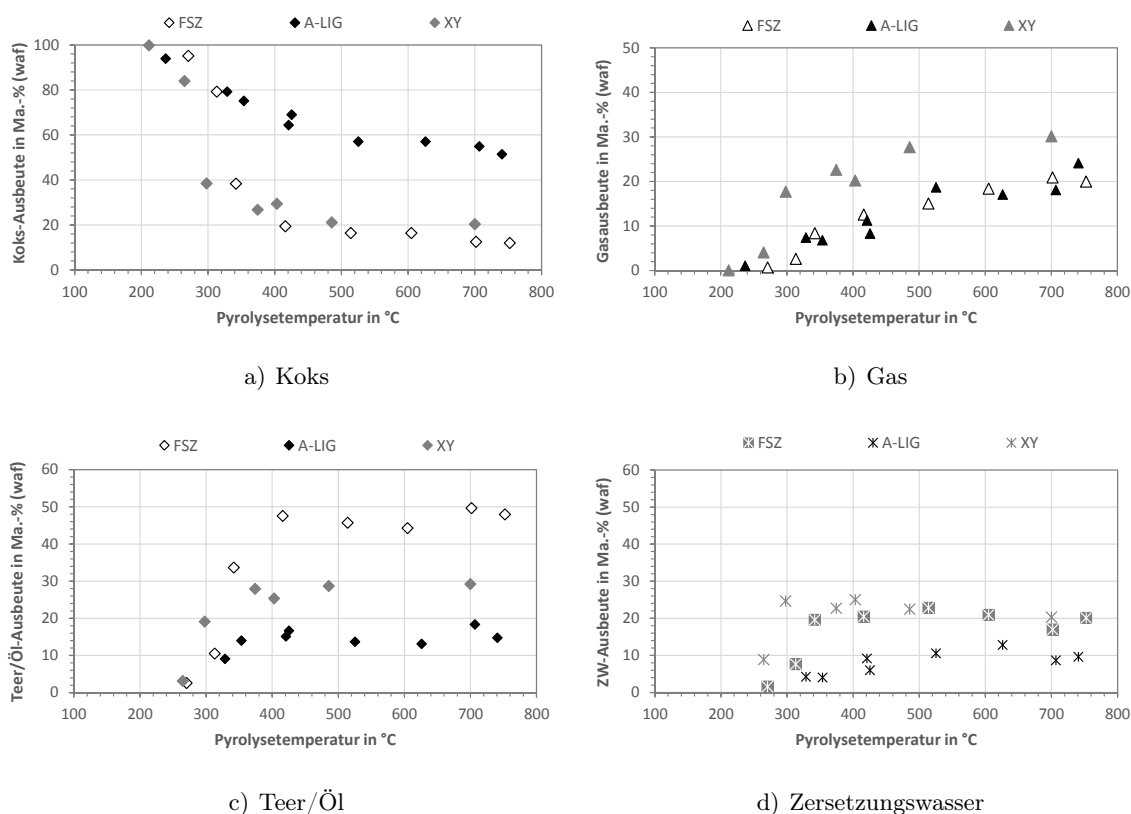
**Abb. 5.19:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Feststoffe aus der Pyrolyse von FSZ (oben), A-LIG (Mitte) und XY (unten) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Für Zellstoff und Xylan ist bereits bei 250 °C der Beginn der Pyrolyse anhand der Farbänderung von beige zu braun deutlich erkennbar. Ab 400 °C zeigen alle drei Biopolymere

einen schwarzen Koks. Während sich für das Lignin abgesehen von der Farbe keine sichtbaren morphologischen Änderungen ergeben, kommt es ab etwa 500 °C bei den Xylankoksen zunehmend zu Versinterungen der Feststoffstrukturen, die auf ein Erweichen während der Pyrolyse zurückzuführen sind. Ein Erweichen und Aufblähen durch entstehende Gase bei der Xylanpyrolyse konnte auch an der Koksbeschaffenheit nach den TG-DSC-Untersuchungen beobachtet werden. Der Zellstoff behält hingegen seine ursprüngliche Form, jedoch werden mit fortschreitender Zersetzung fasrige Strukturen sichtbar.

### Einfluss auf die Produktverteilung

Die Ausbeuten der Produkte in Ma.-% (waf) sind in Abb. 5.20 dargestellt. Die Einzelwerte sind Tab. D.24 im Anhang D.5 zu entnehmen. Erwartungsgemäß zeigt A-LIG mit max. 48,6 Ma.-% (waf) den geringsten Umsatz bei der Pyrolyse und somit vergleichsweise niedrige Ausbeuten an kondensierbaren Produkten (max. 25 Ma.-% waf). Die Gasausbeuten liegen für FSZ und A-LIG in einer ähnlichen Größenordnung, die Freisetzung beginnt bei A-LIG jedoch früher.



**Abb. 5.20:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten an Koks, Gas, Teer/Öl und Zersetzungswasser bei der Pyrolyse der Biopolymere FSZ, XY, A-LIG1/2

Während sich die Zersetzung des komplexer aufgebauten Ligninmoleküls über einen breiten Temperaturbereich von ca. 200–550 °C erstreckt, weisen sowohl Xylan als auch der Fich-



tesulfitzellstoff einen wesentlich engeren Hauptzersetzungsbereich auf (s. Abb. 5.20 a.). Die Pyrolyse des thermisch instabilen Xylan beginnt aufgrund seiner verzweigten Struktur bereits bei 220 °C. Die Bildung von Teer/Öl und Zersetzungswasser ist bis 350 °C abgeschlossen und es werden etwa 70 Ma.-% (waf) in Form von gasförmigen und kondensierbaren Verbindungen freigesetzt. Höhere Temperaturen bewirken eine weitere Entbindung von Gasen aus dem Feststoff (+7,5 Ma.-% waf). Die Zersetzung des, aufgrund seiner Kettenstruktur thermisch stabileren, Zellstoffs läuft im Wesentlichen zwischen 260–420 °C ab und beginnt mit der Umwandlung in Anhydrocellulose durch Dehydratisierungsreaktionen, was mit einer Reduktion des Polymerisationsgrades verbunden ist (BALAT, 2008). Depolymerisierungs- und Dehydratisierungsreaktionen führen zwischen 320 und 420 °C insbesondere zur Bildung kondensierbarer Verbindungen (Teer/Öl, ZW), was zu einem Masseverlust von 84 Ma.-% (waf) führt. Oberhalb von 420 °C werden ausschließlich gasförmige Spezies aus dem Feststoff entbunden. Während die Teerbildung bei der Ligninpyrolyse ebenfalls bis etwa 420 °C abgeschlossen ist, steigen die Gas- und die Zersetzungswasserausbeute kontinuierlich bis etwa 520 °C an (s. Abb. 5.20 b. bis d.). Die Bildung von Teeren/Ölen aus dem Lignin (ca. 15–18 Ma.-% waf) resultiert aus der Abspaltung von Seitenketten vom aromatischen Ring und den Zerfall in Mono- und Dimere (VORHER, 1976).

Die ähnlich hohen Zersetzungswasserausbeuten bei FSZ und XY (20–25 Ma.-% waf) resultieren aus der Vielzahl an Hydroxylgruppen in den Zuckermomeren und Glucuronsäuren (XY), die durch Dehydratisierungsreaktionen abgespalten werden (vgl. BALAT, 2008; PREY ET AL., 1977). Bei der Ligninpyrolyse ergeben sich aufgrund seines niedrigeren Gehaltes an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen geringere Mengen an Zersetzungswasser (< 13 Ma.-% wf). Verlauf und Ausbeute der Zersetzungswasserfreisetzung bei A-LIG stimmen mit den Ergebnissen von CABALLERO ET AL. (1997) und FAIX ET AL. (1988) überein.

Die erzielten Produktausbeuten für FSZ gehen mit den Ergebnissen von DI BLASI ET AL. (2010) und JULIEN ET AL. (1991) konform. Geringere Unterschiede in den Ausbeuten an Koks und Teer/Öl beruhen auf der Verschiebung zwischen den von PISKORZ ET AL. (1989) postulierten Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen. Hinsichtlich der Produktausbeuten bei der Xylan- und der Alkali-Lignin-Pyrolyse bestehen Übereinstimmungen mit den Untersuchungen von XIN ET AL. (2013) in der Wirbelschicht und von SHARMA ET AL. (2004). Insbesondere die Flüssigproduktausbeuten bei der Zellstoffpyrolyse sind verglichen mit anderen Arbeiten (u. a. XIN ET AL., 2013; RAVEENDRAN & GANESH, 1996b) hoch, was auf günstige Prozessbedingungen (Aufheizrate, Gasverweilzeit) zurückzuführen ist.

### **Einfluss auf die Gaszusammensetzung**

In Abhängigkeit von der Temperatur stellen CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> die Hauptkomponenten in den Pyrolysegasen der Biopolymere dar. Hinzu kommen geringere Anteile an niedermoleku-

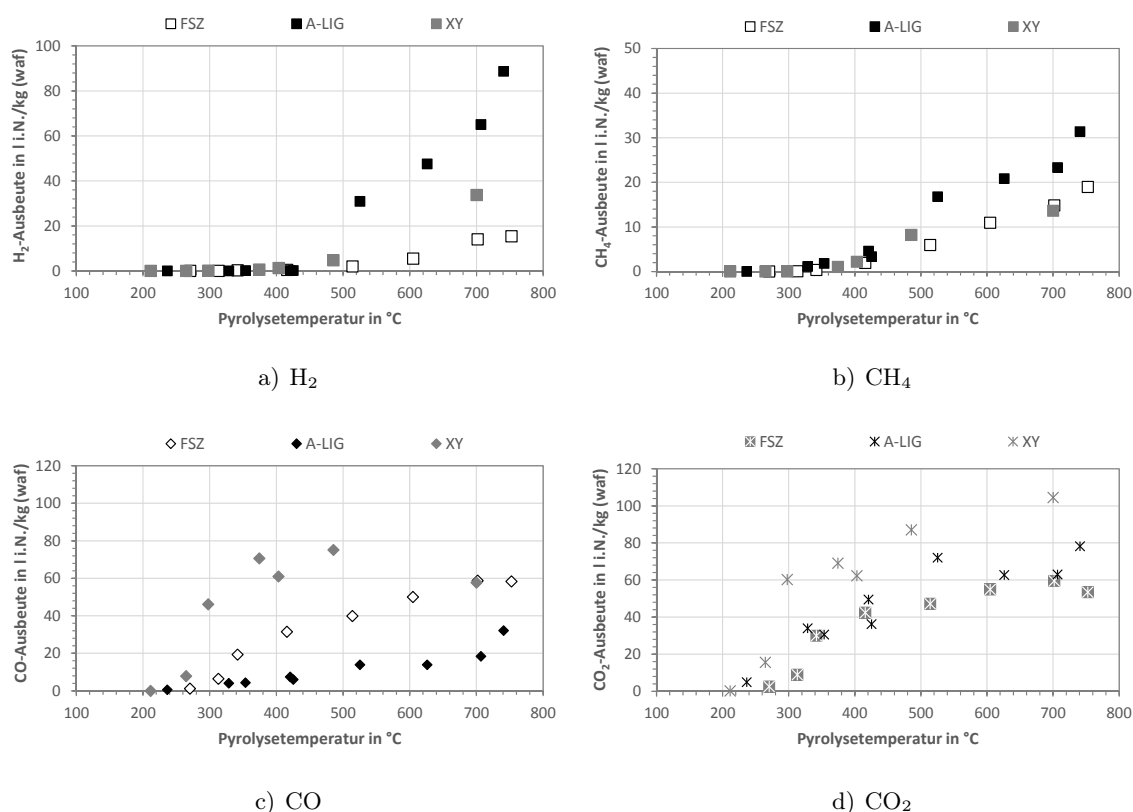


laren Kohlenwasserstoffen und bei Alkali-Lignin ein höherer Anteil an Schwefelverbindungen ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Die Ausbeuten der Gasspezies variieren zwischen den Biopolymeren (s. Abb. 5.21). Im Pyrolysegas von FSZ und des XY finden sich zu etwa gleichen Anteilen **CO** und **CO<sub>2</sub>**, die hauptsächlich durch Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen von funktionellen Gruppen der Zuckermomere entstehen. Die Entbindung erfolgt simultan und bei FSZ eher stetig über einen Temperaturbereich von 320–700 °C. Bei der Xylanpyrolyse findet die Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> gleichzeitig mit der Bildung kondensierbarer Verbindungen statt. A-LIG setzt zwischen 200 und 500 °C ähnlich hohe Mengen CO<sub>2</sub> frei wie FSZ. Das CO<sub>2</sub> stammt insbesondere bei niedrigen Temperaturen aus den Carboxyl-, Carbonyl- und Estergruppen an den Seitenketten der aromatischen Ringe (FAIX ET AL., 1988).

**CO** wird bei der Pyrolyse des Alkali-Lignins in deutlich geringeren Mengen entbunden (vgl. A-LIG: 14, FSZ: 40, XY: 75 l i.N./kg waf bei 500 °C). Die Bildung erfolgt bei niedrigen Temperaturen aus Alkyl-Aryl-Ether-Bindungen und bei höheren Temperaturen aus der Spaltung von Di-Arylether-Brücken (BALAT, 2008; LIU ET AL., 2008). Eine stärkere CO-Bildung bei der Ligninpyrolyse zeigt sich hier ab 700 °C (s. 5.21 c.). Entgegen der Angaben von LIU ET AL. (2008) dominiert in dieser Arbeit nicht CO im Gas der Ligninpyrolyse sondern CO<sub>2</sub>. Höhere CO<sub>2</sub>-Ausbeuten gegenüber CO stellten jedoch auch XIN ET AL. (2013) und CABALLERO ET AL. (1997) für Alkali-Lignine fest, während bei FAIX ET AL. (1988) für MWL höhere CO-Mengen auftraten. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Herstellungsmethode der Lignine zu diesen unterschiedlichen Trends führt und in den Alkali-Ligninen höhere Anteile an sauerstoffhaltigen Gruppen in den Seitenketten existieren.

Während bei der Pyrolyse von Xylan und Zellstoff CO und CO<sub>2</sub> im Gas dominieren, bestehen bei der Ligninzersetzung oberhalb von 500 °C 34–50 Vol.-% des Gases aus **H<sub>2</sub>** und **CH<sub>4</sub>**. Der starke Anstieg der H<sub>2</sub>-Ausbeute zwischen 450 und 750 °C bei Lignin (s. Abb. 5.21 a., max. 88 l i.N./kg waf) wird von XIN ET AL. (2013) und FAIX ET AL. (1988) bestätigt und ist auf einsetzende Dehydrierungsreaktionen der aromatischen Ringe zurückzuführen (SHARMA ET AL., 2004; FAIX ET AL., 1988). Die H<sub>2</sub>-Bildung bei Zellstoff ergibt sich oberhalb von 500 °C aus Kondensationsreaktionen, wobei es zur Koksbildung kommt (SEKIGUCHI ET AL., 1983). CH<sub>4</sub> wird ab etwa 350 °C freigesetzt und entsteht bei den Polysacchariden überwiegend durch Abspaltung von Methylgruppen (JULIEN ET AL., 1991) bzw. bei Lignin durch die Spaltung von Seitenketten oder den Methoxygruppen (XIN ET AL., 2013; FAIX ET AL., 1988). Der bei Lignin ab 650 °C erkennbare Anstieg der CH<sub>4</sub>-Ausbeute (s. Abb. 5.21 b.) kann aus der Bildung von Methylradikalen bei der Spaltung aromatischer Ringverbindungen (FAIX ET AL., 1988) oder aus sekundären Crackreaktionen der Teere/Öle resultieren.

**Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe** wie Ethan, Ethen, Propan, Propen oder Butan finden sich insbesondere als Spaltprodukte bei der Xylanpyrolyse (700 °C: 6,4 l i.N./kg waf), wobei gesättigte Komponenten wie C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mit 75 % dominieren. Bei der Pyrolyse des Zellstoffs



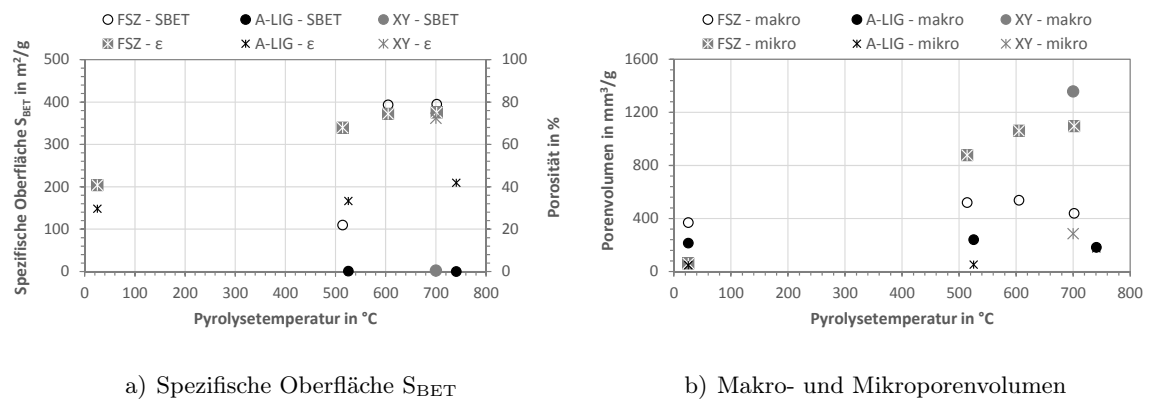
**Abb. 5.21:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten an  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO und  $CO_2$  bei der Pyrolyse der Biopolymere FSZ, XY, A-LIG1/2

werden etwa zu gleichen Anteilen gesättigte und ungesättigte Spezies (z. B.  $C_2H_4$ ) freigesetzt. Bei der Ligninpyrolyse werden die geringsten Menge an niedermolekularen Kohlenwasserstoffen gebildet (2,9 l i.N./kg waf), wobei auch hier mit 70–80 % gesättigte Spezies überwiegen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Pyrolyse von Xylan und Fichtesulfitzellstoff ähnliche Reaktionen zur Bildung der Gasspezies beitragen. Dies ist auf deren Grundstruktur zurückzuführen, bei der jedoch die Art der Zuckermonomere und die Anzahl enthaltener funktioneller Gruppen variiert, so dass sich unterschiedliche Ausbeuten der verschiedenen Gasspezies ergeben.

### Einfluss auf die Koksstruktur

Von den bei der Pyrolyse der Biopolymere erzeugten Koksen bildet nur FSZ eine hohe **innere spezifische Oberfläche** von  $394 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $750^\circ\text{C}$  aus (s. Abb. 5.22 a.). Die Oberflächenentwicklung von FSZ deckt sich auch hinsichtlich der Werte mit den Ergebnissen von [XIN ET AL. \(2013\)](#) und [KHEZAMI ET AL. \(2005\)](#). Für A-LIG und XY findet keine nennenswerte Entwicklung von innerer Oberfläche statt. Dies wird von den Untersuchungen von [XIN ET AL. \(2013\)](#) und [SHARMA ET AL. \(2004\)](#) weitestgehend bestätigt.

Die Kokse aus Xylan und dem FSZ zeigen eine hohe **Porosität** von über 68 % und zudem ein



**Abb. 5.22:** Einfluss der Temperatur auf spezifische Oberfläche  $S_{BET}$ , Makro- und Mikroporenvolumen und Porosität  $\epsilon$  bei der Pyrolyse der Biopolymere FSZ, XY, A-LIG1/2

sehr hohes **Gesamtporenvolumen** von 1450–1660  $mm^3/g$ , welches bei Zellstoff durch Mikroporen (61–69 %) und bei Xylan durch Makroporen (82 %) dominiert ist. Die Zunahme des Mikroporenvolumens im Koks aus Zellstoff mit steigender Pyrolysetemperatur (s. Abb. 5.22 b.) wurde auch bei den Koksen aus der Pyrolyse von WS-P3 festgestellt (s. Abb. 5.9, S. 102). Die Kokse aus Lignin weisen lediglich Porositäten um 31–44 % und Porenvolumina bis 373  $mm^3/g$  auf. Während bei 500 °C der Makroporenanteil im Ligninkoks dominiert, setzt sich das Porenvolumen ab 700 °C zu gleichen Anteilen aus Mikro- und Makroporen zusammen. Mesoporen spielen mit 1 bis 50  $mm^3/g$  bei allen Biopolymeren eine untergeordnete Rolle. Die Trends hinsichtlich der Dominanz von Mikro- bzw. Makroporen in den Koksen der Biopolymere werden durch die Arbeiten von [XIN ET AL. \(2013\)](#) und [KHEZAMI ET AL. \(2005\)](#) bestätigt.

Ursache für die geringen spezifischen Oberflächen bei den Koksen aus der Pyrolyse von Xylan und Lignin scheint deren amorphe Struktur in der Biomasse und vor allem deren Neigung zum Erweichen bei der Pyrolyse zu sein (vgl. [BALAT, 2008](#); [SHARMA ET AL., 2004](#); [SHARMA ET AL., 2001](#)). [KHEZAMI ET AL. \(2005\)](#) führen den Einfluss des Herstellungsprozesses von Xylan und Alkali-Lignin als Ursache für die niedrigen Werte an und weisen auf die Unterschiede zu den nativen Biopolymeren hin. Der hohe Natriumgehalt des A-LIG könnte ebenfalls Auswirkungen auf die Entwicklung von Oberfläche und Porenvolumen besitzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Pyrolyse von Biomasse ein deutlicher **Einfluss der Biopolymere** auf die Produktausbeuten und die -qualität zu erwarten ist. Tab. 5.5 und Tab. 5.6 fassen den Beitrag der Biopolymere zu den Produktausbeuten und der -zusammensetzung bei Temperaturen oberhalb der Hauptzersetzungsphase zusammen. Bei der Pyrolyse komplexer Biomassen trägt das Lignin maßgeblich zur Koksbildung bei, während Cellulose den höchsten Anteil an Teeren/Ölen liefert. Die Teere/Öle aus der Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulose sind sauerstoffreich, während das Lignin ein wasserstoffreicheres Teer/Öl bildet. Der größte

Teil des Zersetzungswassers entsteht über Dehydratisierungsreaktionen der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen der Polysaccharide.

Die stärkere Gasbildung der Hemicellulosen (insbesondere CO, CO<sub>2</sub>, niedermolekulare Kohlenwasserstoffe) bereits bei niedrigen Temperaturen könnte im Zusammenhang mit deren Erweichungsneigung stehen (vgl. [BALAT, 2008](#)). Diese tritt bereits ab 250 °C auf und führte bei den Versuchen zu einem teilweise erheblichen Druckanstieg im Reaktor ( $\Delta p_{max}=1,5$  bar). Es ist anzunehmen, dass sich eine undurchlässige Schicht für die entbundenen flüchtigen Verbindungen bildet, welche durch die längere Verweilzeit in der Reaktionszone zu kleineren, insbesondere gasförmigen Molekülen gespalten werden. Dies könnte auch die makroporöse Koksstruktur erklären, da bei ausreichendem Gasdruck und fortschreitender Pyrolyse die gebildeten Blasen aufplatzen. Ähnliche Vorgänge beschreiben [SHARMA ET AL. \(2001\)](#) bei der Pyrolyse von Pektin und [SHARMA ET AL. \(2004\)](#) für Alkali-Lignin.

**Tab. 5.5:** Beitrag der Biopolymere zu den Produktausbeuten und zur Teer/Öl-Qualität bei der Pyrolyse. ++ *sehr hoch*, + *hoch*, – *niedrig*, – – *kein Beitrag*

Stoffgruppe	Koks	Kond	Teer/Öl	ZW	Gas	H/C Teer/Öl	O/C Teer/Öl
FSZ (Cellulose)	–	++	++	++	+	– –	++
XY (Hemicellulose)	–	+	+	++	++	– –	+
A-LIG (Lignin)	++	–	–	–	+	++	– –

**Tab. 5.6:** Beitrag der Biopolymere zu den Ausbeuten der Gasspezies und zur Koksstruktur bei der Pyrolyse. ++ *sehr hoch*, + *hoch*, – *niedrig*, – – *kein Beitrag*

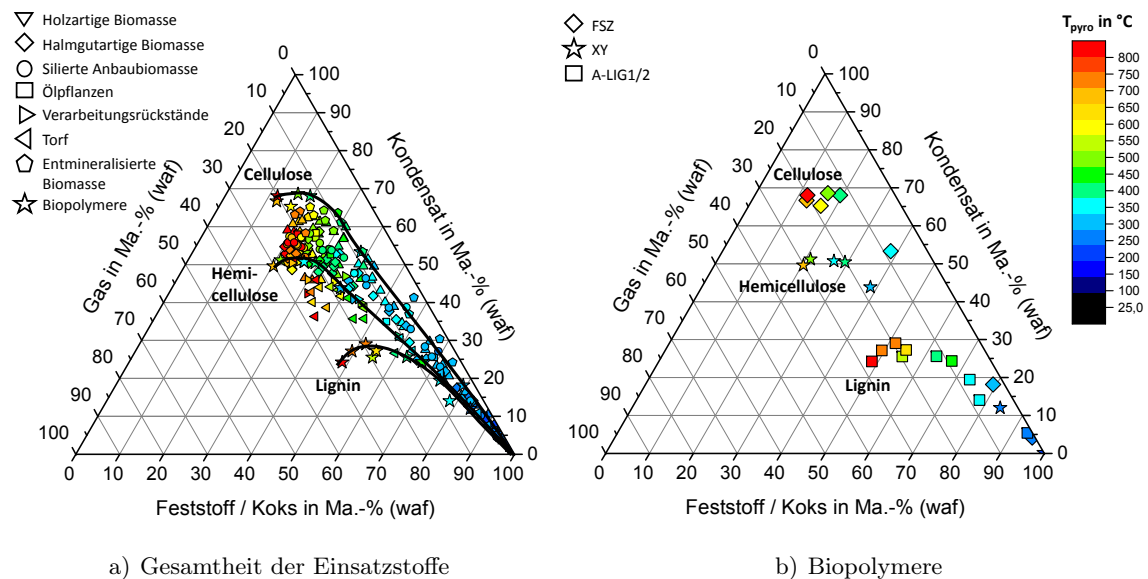
Stoffgruppe	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C2–C5	S <sub>BET</sub>	Porosität	PV <sub>makro</sub>	PV <sub>mikro</sub>
FSZ (Cellulose)	–	+	+	+	+	++	++	++	++
XY (Hemicellulose)	+	+	++	++	++	– –	++	++	+
A-LIG (Lignin)	++	++	–	+	–	– –	–	–	–

## 5.4 Kombinierte Betrachtungen zum Temperatur- und Rohstoffeinfluss

Bisher wurde der Einfluss der Temperatur sowie weiterer Einflussfaktoren anhand der Referenzeinsatzstoffe und für die Biopolymere gezeigt. Die Betrachtung des Rohstoffeinflusses blieb weitestgehend außen vor. Der Einfluss unterschiedlicher Rohstoffe auf die Verteilung und die Elementarzusammensetzung der Pyrolyseprodukte wird nachfolgend anhand von Dreiecksdiagrammen aufgezeigt und diskutiert sowie Möglichkeiten zur Verwendung der Daten für die Prognose hinsichtlich des Verhaltens anderer Biomassen gegeben.

### Produktausbeuten

Abb. 5.23 zeigt die Produktausbeuten von Koks, Gas und Kondensat für die Gesamtheit der untersuchten Einsatzstoffe (*links*) und für die drei Biopolymere (*rechts*). Die untersuchten Biomassen gruppieren sich zwischen den Ausbeuten der Biopolymere, wobei sich der Hauptteil der Einsatzstoffe zwischen Hemicellulose (als XY) und Cellulose (als FSZ) einordnet. Lediglich Torf, Rinde und Gärrest (suLIG  $\geq 35$  Ma.-% waf) sind in Richtung des Lignins (als A-LIG) und somit zu niedrigeren Kondensat- und höheren Koksausbeuten verschoben.



**Abb. 5.23:** Dreiecksdiagramme für die temperaturabhängigen Ausbeuten an Koks, Gas und Kondensat für die Pyrolyse aller Einsatzstoffe und der Biopolymere

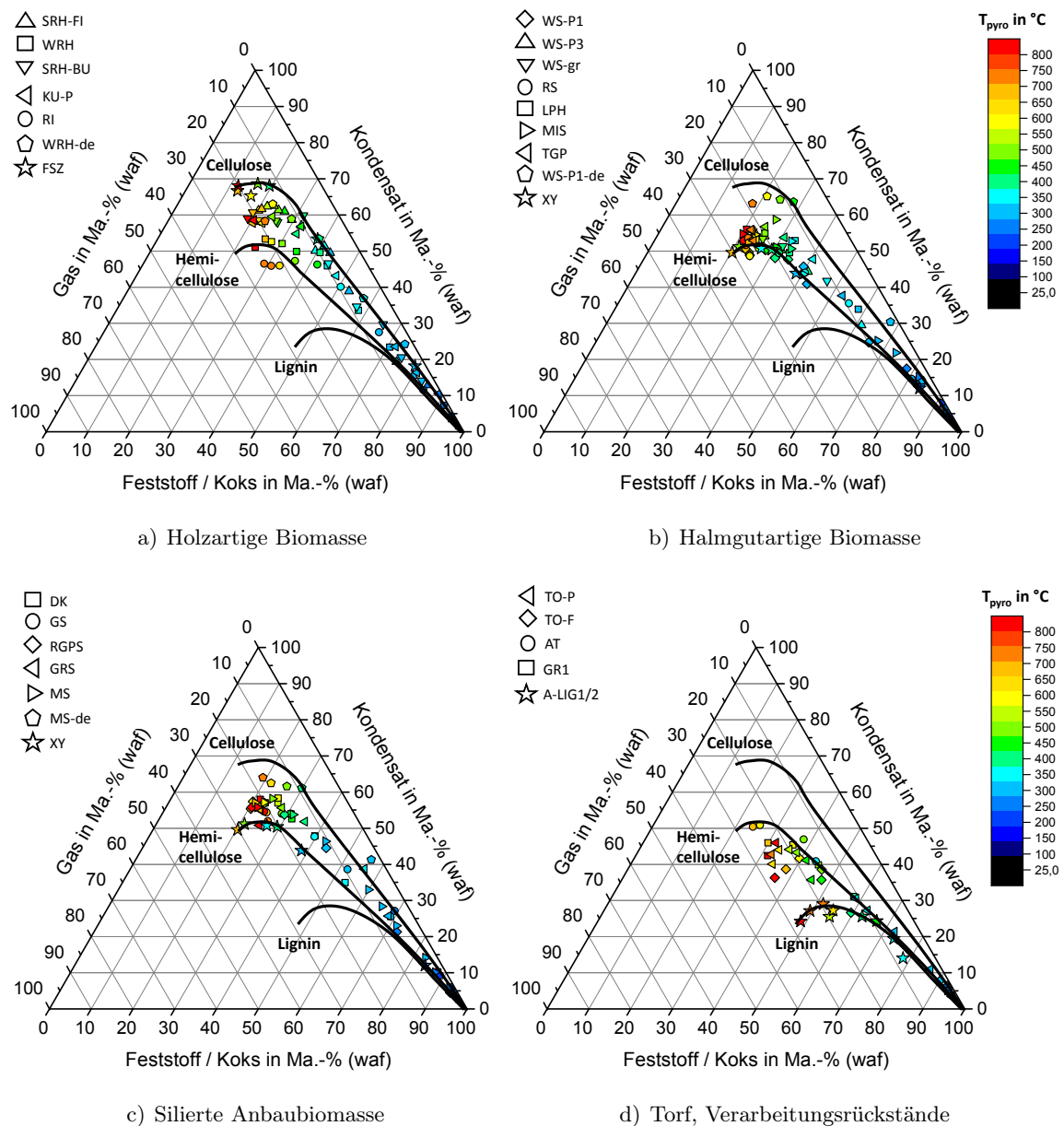
Es zeigt sich, dass für **alle Biomassen** bis etwa 400  $^{\circ}\text{C}$  die Kondensatbildung weitestgehend abgeschlossen ist und der weitere Feststoffumsatz überwiegend durch die Abspaltung gasförmiger Produkte erfolgt (vgl. Abb. 5.6, S. 97). Auch die Effekte sekundärer Reaktionen bei hohen Pyrolysetemperaturen  $> 700$   $^{\circ}\text{C}$  spiegeln sich anhand der Verschiebung zu geringeren Kondensat- und höheren Gasausbeuten wider (vgl. Lignin in Abb. 5.23 b).

Während Koks- und Kondensatausbeuten bei Temperaturen oberhalb von 600 °C einen breiten Variationsbereich zwischen den verschiedenen Einsatzstoffen aufweisen ( $A_{\text{Koks}} = 13\text{--}50$ ;  $A_{\text{Kond}} = 25\text{--}68$  Ma.-% waf), liegen die **Gasausbeuten** im Wesentlichen zwischen 20 und 30 Ma.-% (waf). Eine Ausnahme bilden lediglich die entmineralisierten und einige holzartige Biomassen mit Werten zwischen 12 bis 20 Ma.-% (waf). Auch [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) erzielten bei der Festbettpyrolyse verschiedener Biomassen bei 500 °C vergleichsweise geringe Unterschiede in der Gasausbeute, wobei ebenfalls Cellulose den geringsten Wert aufwies. Aufgrund ähnlicher Prozessbedingungen sind auch die Größenordnungen an Koks und Kondensat mit den Ergebnissen aus [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) vergleichbar, während in anderen Festbettreaktoren bereits bei 500 °C sekundäre Reaktionen eine große Rolle spielen, die zu einer erheblichen Steigerung der Gas- zuungunsten der Kondensatausbeuten führen (vgl. [ATEŞ & ERGINEL, 2012](#); [ATEŞ & IŞIKDAĞ, 2008](#); [RAVEENDRAN & GANESH, 1996b](#)).

Eine genauere Einordnung der Einsatzstoffe ist möglich, wenn die Lage der temperaturabhängigen Ausbeuten in separate Dreiecksdiagramme für die **Biomassegruppen** eingetragen wird (s. Abb. 5.24). Gleichzeitig wird in Verbindung mit dem Pyrolyseverhalten der Biopolymere (s. Abb. 5.23 b., vgl. Abschnitt 5.3.2) der Zusammenhang zwischen Produktverteilung und Stoffgruppenzusammensetzung der Einsatzstoffe deutlich.

Die Ausbeuten der **holzartigen Biomassen** (außer Rinde) gruppieren sich oberhalb der Hauptzersetzung zwischen CEL und HC, wobei das Waldrestholz (mit Rinde) insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 500 °C nahe an der HC-Linie liegt. Die Rinde erreicht eine maximale Kondensatausbeute um 48 Ma.-% (waf), bei etwa 550 °C schneidet der Ausbeuteverlauf die HC-Linie und ordnet sich bei höheren Pyrolysetemperaturen im Bereich zwischen HC und LIG ein. Mit den rindenfreien Hölzern (SRH-FI, SRH-BU, KU-P) lassen sich Ausbeuten um 60 Ma.-% (waf) für Kondensat sowie um 20 Ma.-% (waf) für Koks und Gas erzielen. Unter Einbeziehung der Stoffgruppenzusammensetzung in die Interpretation sind einige Dinge interessant. Die geringeren gebildeten Kondensatmengen bei Rinde und Waldrestholz sind mit deren hohem Ligningehalt (50 bzw. 33 Ma.-% waf) erklärbar. SRH-FI weist verglichen mit den Laubhölzern (SRH-BU, KU-P) trotz des hohen Ligningehaltes (27 Ma.-% waf) die höchste Kondensatausbeute unter den holzartigen Biomassen auf. Grund ist der ebenfalls hohe  $\alpha$ -C-Gehalt bei SRH-FI. Bei den Laubhölzern scheint somit der HC-Gehalt für die Verschiebung zu etwas geringeren Kondensatausbeuten verantwortlich zu sein.

Die **halmgutartigen Biomassen** weisen einen Ausbeuteverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur auf, der nahe an der HC-Linie liegt. Die Pyrolyse von TGP, MIS und WS-gr führt bis etwa 450 °C noch zu einer stärkeren Kondensatbildung. Die Lage der Ausbeutekurve ist somit in Richtung CEL verschoben. Pyrolysetemperaturen ab 600 °C ergeben nur einen vergleichsweise geringen Variationsbereich der Ausbeuten ( $A_{\text{Koks}} = 20\text{--}25$ ,  $A_{\text{Kond}} = 49\text{--}56$  Ma.-% waf,  $A_{\text{Gas}} = 22\text{--}27$  Ma.-% waf).



**Abb. 5.24:** Dreiecksdiagramme für die Ausbeuten an Koks, Gas und Kondensat – Einfluss von Temperatur und Biomasseart

Die **silierten Anbaubiomassen** ordnen sich im Dreiecksdiagramm etwas oberhalb der halmgutartigen Biomassen ( $A_{Kond} \approx 57$  Ma.-% waf) und somit zentral zwischen der Cellulose- und der Hemicelluloselinie ein. Mit Koksausbeuten zwischen 21 und 27 Ma.-% (waf) sind die Werte, verglichen mit den halmgutartigen Biomassen, etwas höher. Die Ausbeuten des Drachenkopf (Ölpflanze) liegen auf der gleichen Linie wie die Silagen. Außer bei GRS kommt es kaum zu einer Steigerung der Gasbildung bei hohen Pyrolysetemperaturen, wie sie beispielsweise bei SRH-BU, WRH oder MIS auftritt.



**Torf und die Verarbeitungsrückstände** bewegen sich bei tiefen Temperaturen entlang bzw. etwas unterhalb der Hemicellulose. Zwischen 500 und 600 °C kommt es zu einer verstärkten Bildung von Gasen, weshalb sich die maximalen Ausbeuten zwischen der HC- und der LIG-Linie einordnen. Der Einfluss von Cellulose ist somit deutlich minimiert, was auch aufgrund der Stoffgruppenzusammensetzung ( $\alpha\text{-C} \leq 14,3 \text{ Ma.-% waf}$ ) erwartet werden konnte. TO-P und GR1 besitzen fast identische Stoffgruppenzusammensetzungen und führen bei der Pyrolyse zu einer ähnlichen Produktverteilung. TO-F zeigt infolge des höheren suLIG-Gehaltes (Holo-C ↓) höhere Koks- und geringere Kondensatausbeuten. Insbesondere bei TO-F und GR1 ist jedoch zwischen 700 und 750 °C der Rückgang an Kondensat zugunsten der Gasbildung zu erkennen. Die Ausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester verlaufen aufgrund des niedrigeren suLIG-Gehaltes auf der HC-Linie. Die Verschiebung zu höheren Kondensatausbeuten kann ihre Ursache zudem im hohen unbestimmbaren Anteil haben, da Apfeltrester einen vergleichsweise hohen Pektinanteil enthält (vgl. RÖMPP, 2016). Die größere Schwankungsbreite in den Ausbeuten ( $A_{\text{Koks}} = 23\text{--}40$ ,  $A_{\text{Kond}} = 36\text{--}51$ ,  $A_{\text{Gas}} = 22\text{--}28 \text{ Ma.-% waf}$ ) von Torf und den Verarbeitungsrückständen resultiert folglich aus der größeren Bandbreite in der Stoffgruppenzusammensetzung.

Die **entmineralisierten Biomassen** (WRH-de, WS-P1-de, MS-de) verschieben sich gegenüber der unbehandelten Biomasse deutlich in Richtung der Cellulose und somit zu höheren Kondensat- sowie geringeren Koks- und Gasausbeuten. Mögliche Ursachen können sein: a) fehlender Einfluss katalytisch aktiver anorganischer Elemente (vgl. REICHEL ET AL., 2013), die zur Begünstigung der Koksbildung über Dehydratisierungsreaktionen führen und b) Reduktion des HC-Gehaltes durch Spaltung von Hemicellulosen bei der Behandlung mit Salzsäure (s. Abschnitt 4.2, S. 79) und folglich geringere Koksbildung.

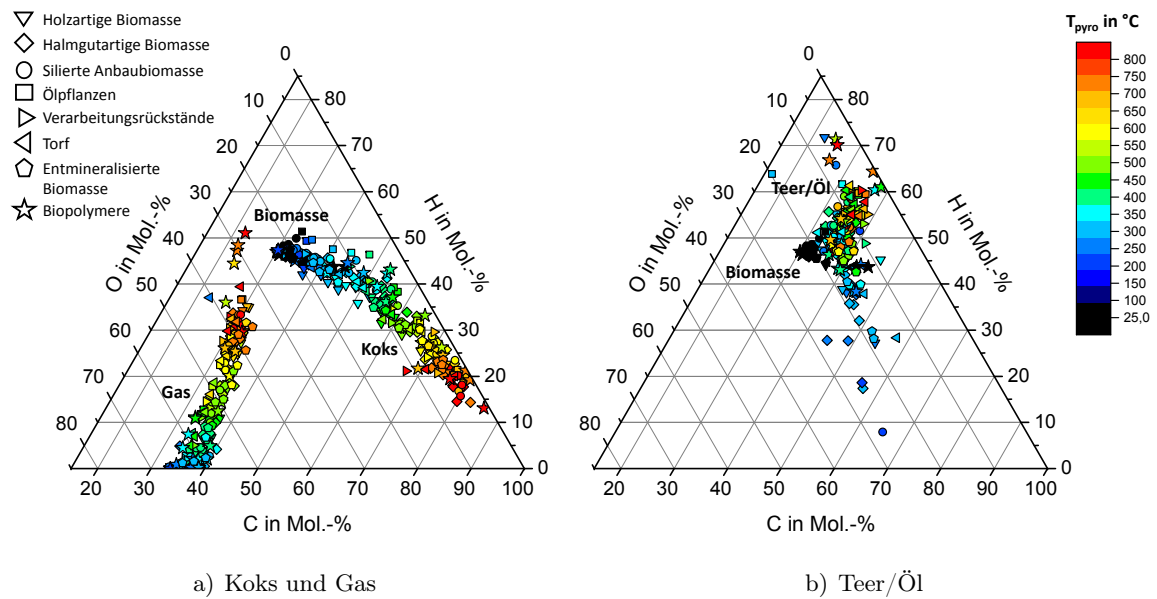
### Zusammensetzung von Koks und Pyrolysegas

Für die Darstellung in Abb. 5.25 wurden die Elementarzusammensetzungen in Mol.-% der Pyrolyseprodukte auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff normiert. Stickstoff und Schwefel bleiben unberücksichtigt, da sie in Summe unter 5 Mol.-% ausmachen. Die Darstellung in Mol.-% wurde gewählt, da die Wasserstoffgehalte der Einsatzstoffe und Kokse in einem sehr schmalen Ma.-%-Bereich (0–7 Ma.-% waf) liegen.

Trotz des breiten Einsatzstoffspektrums liegen die Elementarzusammensetzungen von Koks und Gas in engen Bereichen, die kaum eine Beeinflussung durch rohstoffliche Parameter erkennen lassen (s. Abb. 5.25 a.). Ausgehend von der Biomasse (*schwarze Symbole*) ergibt sich infolge der Temperaturerhöhung und der fortschreitenden pyrolytischen Zersetzung eine Reduktion der Elemente H und O im Koks, während sich C anreichert.

Die Lage der Elementarzusammensetzungen des **Kokses** lässt sich anhand der Pyrolysetemperaturen in zwei Bereiche einteilen. Bis etwa 400 °C erfolgt überwiegend eine Freisetzung





**Abb. 5.25:** Dreiecksdiagramm für die Elementarzusammensetzung (C, H, O) der Pyrolyseprodukte (Koks, Gas, Teer/Öl) in Abhängigkeit von der Temperatur. *Schwarze, ausgefüllte Symbole = Anteil in der Biomasse*

sauerstoffhaltiger Verbindungen, der molare Sauerstoffanteil sinkt auf 5–20 Mol.-%. Da die abgespaltenen Flüchtigen (Teer, CO, CO<sub>2</sub>) auch Kohlenstoff enthalten, kommt es nur zu einem moderaten Anstieg des C-Anteils im Koks. Der molare Wasserstoffanteil nimmt nur wenig ab (ca. 10 Mol.-%). Ab etwa 400 °C dominiert die Abspaltung von kleineren, wasserstoffreicheren Bruchstücken (CH<sub>4</sub>, niedermolekulare gasförmige Kohlenwasserstoffe, H<sub>2</sub>) aus dem Koks. Sauerstoff wird nur noch in geringem Umfang in Form von CO entbunden und es kommt zu einer deutlichen Reduktion des molaren Wasserstoffanteils auf bis zu 14 Mol.-%. Gleichzeitig steigt der Kohlenstoffanteil im Koks bis auf 75–80 Mol.-% (bzw. 86 Mol.-% bei A-LIG). Die H- und O-Gehalte liegen bei hohen Temperaturen bei 13–22 bzw. 0–5 Mol.-%. Ausnahmen bilden TO-F und GR1 mit etwas geringeren Kohlenstoff- und höheren Sauerstoffanteilen. Etwas außerhalb der Schwankungsbreite der übrigen Biomassen verlaufen zudem die Koks zusammensetzungen von Drachenkopf, da sein Wasserstoffanteil mit etwa 52 Mol.-% unter allen Einsatzstoffen am höchsten liegt.

Ein Blick auf die Dreiecksdiagramme nach Biomassegruppen in Abb. D.14 im Anhang D.8 zeigt trotz der geringen Schwankungsbreite der Werte einige Unterschiede. Die holzartigen Biomassen gruppieren sich auch hier um die Cellulose und zeigen eine vergleichsweise kontinuierliche Abnahme der O- und H-Anteile im Feststoff mit zunehmendem Pyrolysefortschritt. Ähnlich verhalten sich auch Torf, die Verarbeitungsrückstände und Lignin, wenngleich diese aufgrund ihrer Ausgangszusammensetzung zu geringeren O-Anteilen verschoben sind.

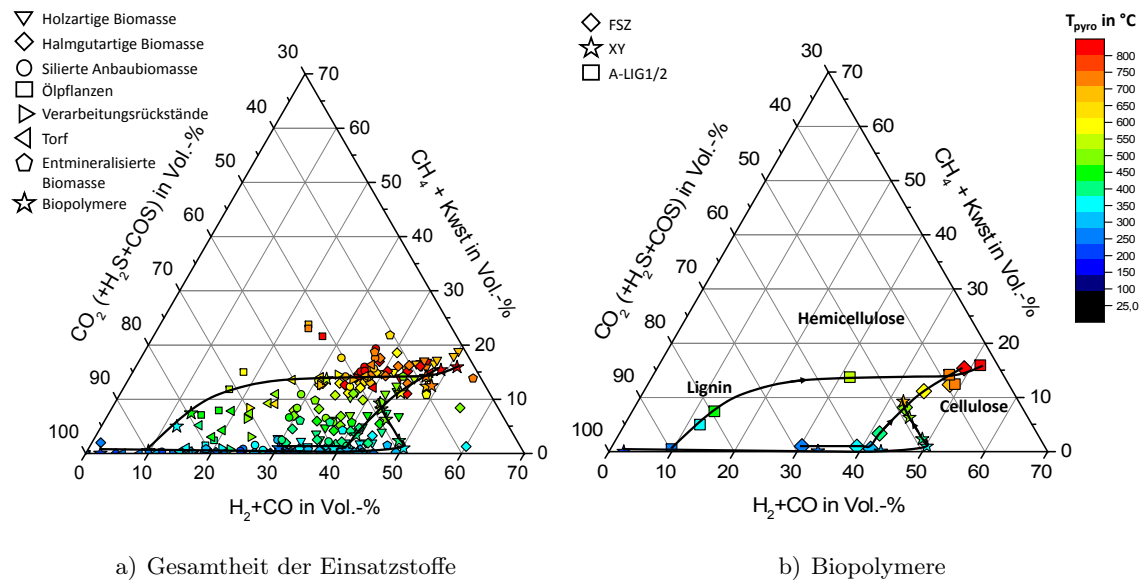
Die Molanteile an C, H und O im **Pyrolysegas** liegen bis etwa 700 °C bei 30–40 Mol.-% C, wobei sich mit steigender Temperatur sukzessive der Sauerstoffanteil zugunsten des Wasserstoffanteils verringert. Der Kohlenstoffanteil nimmt nur leicht ab. Eine Ausnahme bildet die Gaszusammensetzung des Lignins, welches mit 52 Mol.-% deutlich wasserstoffreicher und folglich kohlen- und sauerstoffärmer ist. Dieser Trend ist bereits ab 500 °C ersichtlich.

Rohstoffliche Einflüsse sind trotz der vergleichsweise geringen Unterschiede auch in der molaren Zusammensetzung des Pyrolysegases erkennbar (s. Abb. D.14 im Anhang D.8). Torf und die Verarbeitungsrückstände liegen mit Lignin annähernd auf einer Linie, erreichen aber nicht die hohen H-Anteile bei Temperaturen über 500 °C. Die holzartigen Biomassen variieren in einem engen Bereich um die Cellulose und weisen somit die höchsten C-Anteile auf. Halmgutartige Biomassen und Silagen verlaufen auf bzw. links von der HC-Linie. Die Silagen variieren im unteren Temperaturbereich stärker im C- und O-Anteil und weisen ab 700 °C etwas höhere Wasserstoff- und geringere Sauerstoffanteile auf. Der Kohlenstoffanteil im Pyrolysegas der Biomassen (außer Lignin) variiert bei Temperaturen um 750 °C zwischen 30 und 34 Mol.-%. Größere Unterschiede ergeben sich für H mit 28–38 Mol.-% und für O mit 35–43 Mol.-%.

Während sowohl die Ausbeuten als auch die Elementarzusammensetzung des Pyrolysegases für die verschiedenen Einsatzstoffe nur eine geringe Schwankungsbreite aufweisen, sind aus der Darstellung der Gaskomponenten  $\text{CH}_4 + \text{Kwst}$ ,  $\text{H}_2 + \text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in Vol.-% rohstoffbedingte Einflüsse deutlicher erkennbar (s. Abb. 5.26). Für die Zusammenfassung der Gaskomponenten auf den drei Diagrammachsen ist Folgendes anzumerken: Die Gehalte an  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$  liegen überwiegend bei < 0,2 Vol.-%, bei einzelnen Einsatzstoffen und Prozessbedingungen können Werte bis 1,2 Vol.-% auftreten. Eine erhöhte  $\text{H}_2$ -Bildung tritt erst oberhalb von 500 °C auf. Bei den Kohlenwasserstoffen dominiert  $\text{CH}_4$  gefolgt von  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$ .

Zu Beginn der Pyrolyse dominiert  $\text{CO}_2$  im Pyrolysegas. Bis 350 °C wird zunehmend CO gebildet und die Werte verschieben sich entlang der  $(\text{H}_2 + \text{CO})$ -Achse zu höheren Gehalten. Zwischen 350 und 600 °C steigen die Kohlenwasserstoffanteile insbesondere durch die Entbindung von  $\text{CH}_4$ . Eine weitere Temperaturerhöhung führt bei gleichbleibenden Kohlenwasserstoffanteilen um 15 Vol.-% zu einer Verschiebung entlang der  $(\text{H}_2 + \text{CO})$ -Achse nach rechts. Grund dafür ist die stärkere  $\text{H}_2$ -Freisetzung ab 500 °C (vgl. Abb. 5.7, S. 99).

Für die **Biopolymere** sind aus Abb. 5.26 b. die bereits in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Unterschiede ersichtlich. Oberhalb von 600 °C nähern sich die Wertebereiche jedoch an. Die weiteren Einsatzstoffe gruppieren sich, bis auf einzelne Ausnahmen, unterhalb von 600 °C innerhalb der von den Biopolymeren aufgespannten Fläche im System  $(\text{CH}_4 + \text{Kwst}) - (\text{H}_2 + \text{CO}) - (\text{CO}_2)$ . Die Pyrolyse bei höheren Temperaturen führt bei vielen Biomassen insbesondere zu höheren  $(\text{CH}_4 + \text{Kwst})$ -Gehalten. Eine Ausnahme bildet die Ölpflanze (DK), die bereits ab etwa 15 Vol.-%  $\text{H}_2 + \text{CO}$  deutlich zur Kohlenwasserstoffbildung neigt und bei hohen Tempe-



**Abb. 5.26:** Dreiecksdiagramme für die temperaturabhängigen Pyrolysegaszusammensetzungen aller Einsatzstoffe und der Biopolymere

raturen auch die höchsten Gehalte (22–25 Vol.-%) aufweist. Eine mögliche Ursache stellen Spaltreaktionen der aliphatischen Ölbestandteile zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und  $\text{CH}_4$  dar.

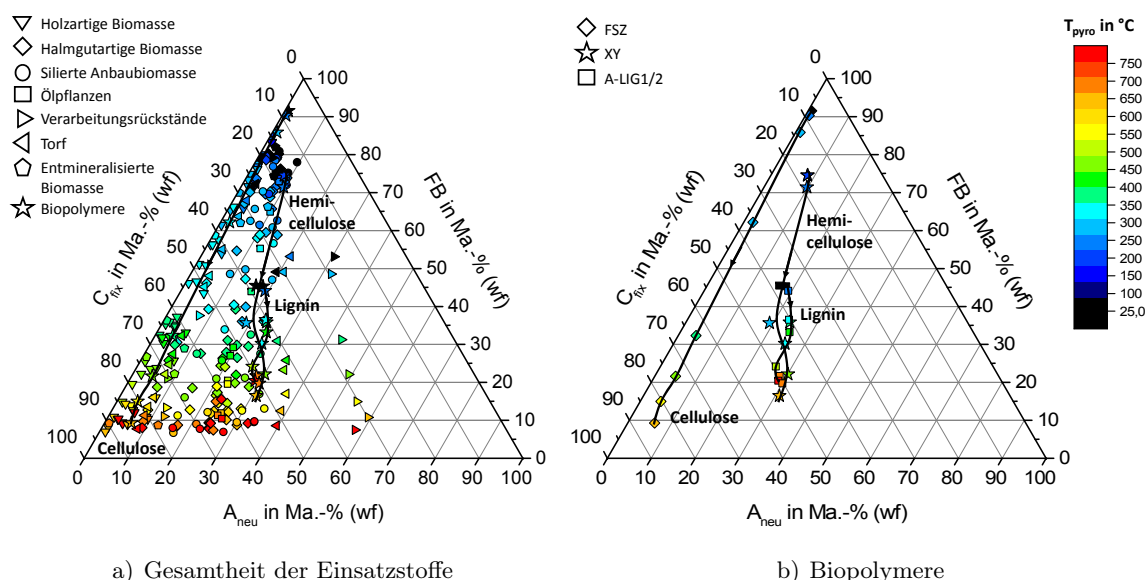
Die **rohstofflichen Unterschiede** lassen sich wie folgt zusammenfassen und können zur Verdeutlichung aus Abb. D.16 im Anhang D.8 für die Biomassegruppen entnommen werden. Die holzartigen Biomassen verlaufen weitestgehend parallel zur Celluselinie, jedoch infolge der Ligningehalte bei niedrigeren  $\text{H}_2+\text{CO}$ -Anteilen (35–40 Vol.-%), lediglich bei SRH-BU und SRH-FI spielt bis 500 °C auch HC eine Rolle. Die Kohlenwasserstoffgehalte liegen ab etwa 600 °C höher als die Werte bei LIG und CEL. Hinsichtlich der  $\text{H}_2+\text{CO}$ - und der  $\text{CO}_2$ -Anteile ergeben sich für 750 °C Schwankungsbreiten zwischen 45–50 Vol.-% bzw. 57–69 Vol.-%.

Die halmgutartigen Biomassen gruppieren sich überwiegend im Bereich zwischen 30–50 Vol.-%  $\text{H}_2+\text{CO}$ , 0–18 Vol.-%  $\text{CH}_4+\text{Kwst}$  und 38–70 Vol.-%  $\text{CO}_2$ . Der temperaturabhängige Verlauf im Dreiecksdiagramm wird dabei sowohl von CEL als auch HC beeinflusst. Die Silagen überschneiden sich mit den Halmgütern im unteren  $\text{H}_2+\text{CO}$ -Bereich (30–36 Vol.-%). Hohe Pyrolysetemperaturen führen zu sehr ähnlichen Gaszusammensetzungen. Bei den Silagen dominiert rohstoffabhängig der Einfluss von HC (GRS, MS) bzw. von CEL (RGPS, GS).

Die Gaszusammensetzung aus der Pyrolyse von Torf und Verarbeitungsrückständen verläuft zunächst parallel ( $\text{H}_2+\text{CO}$ : 15–25 Vol.-%) und dann auf der LIG-Linie ( $\text{CH}_4+\text{Kwst}$ : 15 Vol.-%). Während GR1, AT und TO-P etwa 38–40 Vol.-%  $\text{H}_2+\text{CO}$  im Gas bei 700–750 °C aufweisen, sind es für TO-F aufgrund des deutlich höheren Ligningehaltes bis zu 48 Vol.-%.

Hinsichtlich der Gaszusammensetzungen wird deutlich, dass sich im Wesentlichen die Konzentrationen an  $H_2+CO$  und  $CO_2$  zwischen den verschiedenen Biomassen unterscheiden, während die Anteile der Kohlenwasserstoffe eine vergleichsweise geringe Schwankungsbreite bei gleichen Pyrolysetemperaturen aufweisen. Dies zeigt, dass bei der Kohlenwasserstoffbildung eher verfahrenstechnische Einflussfaktoren, z. B. die Temperatur, eine Rolle spielen.

Abb. 5.27 zeigt, dass bei Temperaturen oberhalb der Hauptzersetzungsphase ( $> 400\text{ °C}$ ) kaum Unterschiede im **Flüchtigengehalt** der Kokse zwischen den Einsatzstoffen bestehen. Folglich kommt es lediglich zu einer Verschiebung zwischen den Gehalten an **Asche** und  **$C_{fix}$** , weshalb sich die Biomassen mit den höchsten Aschegehalten (GR1, TO-F, A-LIG) im Diagramm am weitesten rechts und Hölzer, FSZ, MIS und TO-P am linken Rand einordnen. Die Zusammensetzung der Ausgangsbiomassen entspricht hinsichtlich ihrer Lage im Dreiecksdiagramm FB- $A_{neu}$ - $C_{fix}$  den Darstellungen in VASSILEV ET AL. (2010).



**Abb. 5.27:** Dreiecksdiagramme für die Immediatanalyse der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Kokse aus den Biomassen und den Biopolymeren

Bei niedrigen Temperaturen ergeben sich aufgrund der unterschiedlich schnell ablaufenden Zersetzung der Einsatzstoffe größere Unterschiede im Flüchtigengehalt des Kokses. Bei  $750\text{ °C}$  liegen die Werte zwischen 7 und 10 Ma.-% (wf). Lediglich A-LIG, XY und RS weisen als einzige Biomassen höhere Werte (15–20 Ma.-% wf) auf.

Für den Verlauf im Diagramm FB- $A_{neu}$ - $C_{fix}$  in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur ergeben sich zwei Typen: a) gleichmäßige pyrolytische Zersetzung des Feststoffes (geradliniger Verlauf, ähnlich Cellulose) bei SRH-FI, SRH-BU, WRH, KU-P, RI, MIS, RS, WS-gr, MS, MS-de und TO-P und b) zweistufige Flüchtigensfreisetzung ähnlich Hemicellulose bei TO-F,

GR1, AT, GS, TGP, d. h. in einem bestimmtem, rohstoffabhängigen Temperaturbereich findet eine Flüchtigengfreisetzung bei konstantem  $C_{\text{fix}}$ -Gehalt statt. Ein direkter Zusammenhang mit der Stoffgruppenzusammensetzung bzw. dem Aschegehalt ist dabei nicht ersichtlich.

### Elementarzusammensetzung der Teere/Öle

Die Teere/Öle aus der Pyrolyse der verschiedenen Einsatzstoffe weisen verglichen mit Koks und Gas insbesondere bei Temperaturen unter 500 °C eine deutlich größere Schwankungsbreite auf (s. Abb. 5.25 b., S. 124). Für alle untersuchten Temperaturen betrachtet liegen die Anteile für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einem breiten Bereich (C: 16–65 Mol.-%; H: 8–72 Mol.-%; O: 0–28 Mol.-%). Oberhalb von 500 °C nehmen die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung zwischen den Einsatzstoffen insbesondere bei Kohlenstoff und Wasserstoff deutlich ab. Eine Ausnahme bildet das Lignin bei hohen Temperaturen. Die molaren Wasserstoffanteile der bei mindestens 400 °C erzeugten Teere/Öle liegen im Bereich der Ausgangsbiomassen (*schwarze, ausgefüllte Symbole in Abb. 5.25 b.*) bzw. etwas höher, während die Molanteile an Sauerstoff geringere Werte als im Einsatzstoff aufweisen (i. d. R.  $\leq 20$  Mol.-%).

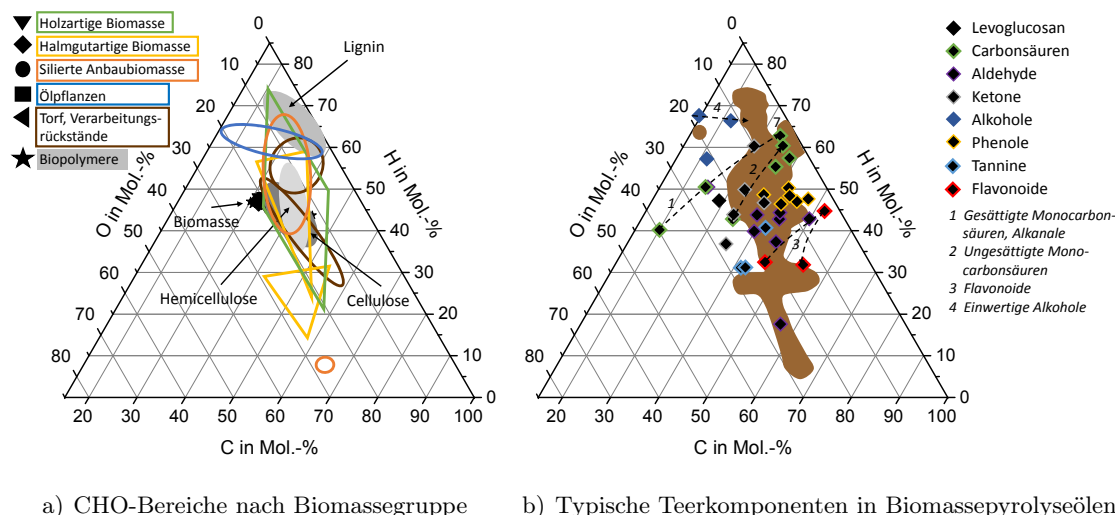
Hinsichtlich der Elementarzusammensetzung lassen sich bei niedrigen Pyrolysetemperaturen **zwei Trends** ableiten (s. Abb. 5.25 b., S. 124): Aus halmgutartigen Biomassen, Laubhölzern und TO-P lassen sich Teere/Öle erzeugen, die hohe Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte aber vergleichsweise geringe Wasserstoffanteile besitzen. Einzelne weitere Biomassen (SRH-FI, DK) liefern hingegen Teere/Öle mit einer gegensätzlichen Zusammensetzung.

Die größten Unterschiede in der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung entstehen somit bis 350 °C, während oberhalb der Hauptzersetzungsphase kaum Veränderungen auftreten (vgl. Abb. D.6 im Anhang D.4). Gründe dafür liegen u. a. in der Versuchsdurchführung, wonach die erzeugten flüchtigen Teer/Öl-Bestandteile vergleichsweise schnell aus dem Reaktor abtransportiert werden und diesen somit bei höheren Pyrolysetemperaturen nicht mehr ausgesetzt sind (vgl. Anhang B.8). Die geringen Veränderungen in der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung decken sich mit den Ergebnissen von PARK ET AL. (2014) und ATEŞ & IŞIKDAĞ (2008). Die Untersuchungen von NAQVI ET AL. (2014), ATEŞ & ERGINEL (2012) und LI ET AL. (2007) führten hingegen zu einem mehr oder weniger starken Ansteigen des Kohlenstoff- und Absinken des Sauerstoffgehaltes, was auf den Einfluss von Sekundärreaktionen schließen lässt. Dies zeigt sich auch an den Ausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur. So zeigt sich bei NAQVI ET AL. (2014) und ATEŞ & ERGINEL (2012) ein Maximum in der Teer/Öl-Ausbeute, während bei LI ET AL. (2007) steigende Gas- ( $> 40$  Ma.-%) und sinkende Teer/Öl-Ausbeuten ( $< 30$  Ma.-%) bei steigender Temperatur auftreten.

Die Bereiche, in denen die Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen der einzelnen **Biomassegruppen** liegen, zeigt Abb. 5.28 a. Die temperaturabhängigen Werte für die Biomassegruppen

sind in Abb. D.17 sowie für die Biopolymere in Abb. D.15 im Anhang D.8 dargestellt.

Die grau hinterlegten Bereiche in Abb. 5.28 a) kennzeichnen die Lage der Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen aus der Pyrolyse der Biopolymere. Ausgehend von der Zusammensetzung des Ausgangsstoffes sind die gebildeten Teere/Öle in unterschiedliche Bereiche verschoben. Die Teere/Öle aus der Ligninpyrolyse weisen im Vergleich zum Ausgangsstoff deutlich höhere Wasserstoff- (60–72 Mol.-%) sowie geringere Kohlenstoff- (24–39 Mol.-%) und Sauerstoffgehalte (< 8 Mol.-%) auf. Im Gegensatz dazu liegen die aus den Polysacchariden (XY, FSZ) gebildeten Teere/Öle deutlich näher an deren ursprünglicher Zusammensetzung. Bis 350 °C weisen XY und FSZ ähnliche Elementarzusammensetzung auf. Ab 500 °C bleiben zwar die Kohlenstoffanteile um 35 Mol.-%, jedoch entsteht bei der Xylanpyrolyse ein Produkt mit geringerem O- und höherem H-Gehalt.



**Abb. 5.28:** Dreiecksdiagramm für die Elementarzusammensetzung der Teere/Öle. a) CHO-Bereiche nach Biomassegruppen und b) Lage typischer Komponenten in Biomassepyrolyseölen. Schwarze Symbole in a): CHO-Zusammensetzung der Einsatzstoffe. Braune Fläche in b) Bereich aller ermittelten Elementarzusammensetzungen

Große Unterschiede in der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung zwischen den Biomassegruppen ergeben sich insbesondere bis 350 °C. Größere Bereiche, in denen sich die Zusammensetzungen überschneiden, ergeben sich um die Zusammensetzung der Teere/Öl aus der Pyrolyse der Polysaccharide (XY, FSZ). Den größten Variationsbereich in den C-, H- und O-Anteilen weisen die halmgutartigen Biomassen auf (s. Tab. D.25). Die Teere/Öle von Torf und den Verarbeitungsrückständen sind bei höheren Temperaturen in Richtung des Lignin und somit zu höheren Wasserstoff- und geringeren Sauerstoffanteilen verschoben. Die holzartigen Biomassen sind überwiegend im Bereich der Polysaccharide zu finden. Die Teere/Öle der Halmgüter



und Silagen gruppieren sich beim Xylan ein, wobei letztere bis zum Lignin und somit zu höheren Wasserstoff- und geringeren Sauerstoffgehalten reichen. Der Drachenkopf verschiebt sich bei gleichbleibend hohen Wasserstoffgehalten (60–65 Mol.-%) von 16 Mol.-% zu etwa 65 Mol.-% Kohlenstoff und weist somit ein von den anderen Einsatzstoffen abweichendes Verhalten auf. Eine Zusammenfassung der Wertebereiche an C, H und O für die verschiedenen Biomassegruppen und Biopolymere gibt Tab. D.25 im Anhang D.8.

Die gebildeten Teere/Öle bei der Pyrolyse stellen ein Gemisch aus einer Vielzahl verschiedener Einzelverbindungen unterschiedlicher chemischer Struktur dar. Die Analytik der **stofflichen Zusammensetzung** der Teere/Öle aus der Biomassepyrolyse ist daher vergleichsweise komplex. Da sich die Elementarzusammensetzung aus Art und Gehalt der enthaltenen Komponenten bedingt, kann sie Hinweise auf den chemischen Charakter des Teers/Öls geben. Abb. 5.28 b) zeigt verschiedene Komponenten, welche typischerweise in Pyrolyseölen der Biomassen vorkommen. Die Auswahl der Verbindungen erfolgte anhand der Arbeiten von [LE BRECH ET AL. \(2016\)](#) zur Pyrolyse von Miscanthus, Eiche und Douglasie im Festbett mit Online-Analyse der flüchtigen Verbindungen im Flugzeitmassenspektrometer mit Photoionisation sowie auf Grundlage der Untersuchungen von [BERNDT \(2016a\)](#) im Py-GC-FID/MS. Ergänzt wird die Darstellung um einige akzessorische Bestandteile bzw. Extraktstoffverbindungen, die für die Lage verschiedener Elementarzusammensetzungen insbesondere bei tiefen Temperaturen verantwortlich sein können. In Abb. 5.28 b) sind die Komponenten lediglich hinsichtlich ihrer Substanzklasse gekennzeichnet. Eine Ausnahme stellt das zu den Anhydrosuktern zählende Levoglucosan dar. Tab. D.26 und Tab. D.27 im Anhang D.8 geben eine Übersicht zu Bezeichnung, Summenformel und molarer Zusammensetzung für die Verbindungen nach Substanzklassen. Die zugehörigen Strukturen finden sich in Abb. D.18 und Abb. D.19 im Anhang D.8.

Die Elementarzusammensetzungen der Teere/Öle aus der **Ligninpyrolyse** im unteren Temperaturbereich lässt auf die Anwesenheit von aliphatischen Verbindungen und organischen Säuren schließen, die auch in [VORHER \(1976\)](#) als Reaktionsprodukte angegeben werden. Weiterhin finden sich auch Alkohole im Bereich der ermittelten Elementarzusammensetzung der Lignine. Typische und in größeren Mengen vorkommende Spaltprodukte von Weichholzligninen wie Guaiacol, dessen alkylierte Derivate oder Isoeugenol, wie sie beispielsweise von [BREBU ET AL. \(2013\)](#) und [MA ET AL. \(2016\)](#) identifiziert wurden, liegen hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung bei wesentlich geringeren Wasserstoffanteilen. Die in [BREBU ET AL. \(2013\)](#) und [MA ET AL. \(2016\)](#) verwendeten Lignine wiesen jedoch deutlich geringere Aschemengen ( $< 3$  Ma.-% wf) auf. Eine Beeinflussung des Reaktionsablaufs durch das anwesende Natrium scheint somit wahrscheinlich. So führten die Untersuchungen von [RUTKOWSKI \(2011\)](#) zur Ligninpyrolyse mit Kaliumzugabe zu einer Erhöhung des H/C- und Verringerung des O/C-Verhältnisses im Kondensat.

Im Bereich des **Xylans** liegen u. a. Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF), 5-Methylfurfural (5-MF), Syringyl- und Coniferylaldehyd, Acetosyringon und Syringol. Bei höheren Pyrolysetemperaturen reichen die Elementarzusammensetzungen an den Bereich der Carbonsäuren und von Hydroxypropanon heran. Typische Spaltprodukte von Xylan stellen jedoch nur Furfural, 5-HMF, 5-MF und die Carbonsäuren dar.

Das Teer/Öl aus der Pyrolyse von **FSZ** weist verglichen mit Levoglucosan, als typischem Cellulose-Spaltprodukt, höhere C- und niedrigere H-Gehalte auf. Konkurrierende Reaktionsmechanismen (Depolymerisierung und Fragmentierung) bei der Cellulosepyrolyse führen entweder zu hohen LG-Ausbeuten oder zu hohen Gehalten an HAA, Ameisen- und Essigsäure, Ethylenglycol, Glyoxal und Methylglyoxal ([PATWARDHAN ET AL., 2009](#); [PISKORZ ET AL., 1989](#)). Im Bereich der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung aus der FSZ-Pyrolyse finden sich u. a. Butan-2,3-dion, 5-HMF, Furfural, Acetosyringon sowie Coniferyl- und Syringylaldehyd, welche möglicherweise aus Spaltprodukten des enthaltenen Restlignins resultieren.

Insbesondere bei den **halmgutartigen Biomassen** und den **Torfpellets** zeigen die Teere/Öle bei tiefen Pyrolysetemperaturen ( $< 350\text{ °C}$ ) hohe Kohlenstoff- und vergleichsweise geringe Wasserstoffgehalte. In diesem Bereich finden sich sowohl Verbindungen aus der Substanzklasse der sog. Flavonoide (Pflanzenfarbstoffe, Phenylpropanderivate) als auch der Tannine (pflanzliche Gerbstoffe). Diese akzessorischen Bestandteile bilden nur lockere Bindungen mit den Biopolymeren bzw. sind lose dazwischen oder in den Pflanzenzellen eingelagert. Sie können bereits bei niedrigen Temperaturen durch Verdampfen freigesetzt werden.

Die Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen aus der Pyrolyse des **Drachenkopfes** lassen sich auf dessen Gehalt an pflanzlichen Ölen zurückführen und bewegen sich im Bereich der Alkohole und höhermolekularen Carbonsäuren. Diese Komponenten können zum einen bei der pyrolytischen Spaltung der vorliegenden Triglyceride entstehen oder als Fettsäuren in der Pflanze vorkommen. Beispielsweise liegt ein um  $300\text{ °C}$  erzeugtes Teer/Öl in der Nähe von Methanol bzw. Glycerin. Bei höheren Pyrolysetemperaturen ergeben sich Zusammensetzungen nahe der  $\alpha$ -Linolensäure, die einen Hauptbestandteil des Öls aus dem Drachenkopf darstellt.

Die Elementarzusammensetzungen der gebildeten Teere/Öle weisen eindeutige Trends in Abhängigkeit von den Biomassegruppen und deren Zusammensetzung auf. Auch lassen sich Rückschlüsse zur chemischen Natur der Teere/Öle ziehen, wenngleich eine Aussage über die genaue stoffliche Zusammensetzung nicht möglich ist. Dies zeigt auch die Lage der Elementarzusammensetzungen aus der Pyrolyse der Biopolymere im ternären System C–H–O. Eine gewisse Beeinflussung der stofflichen Zusammensetzung durch die Aufbereitungsprozedur wird nicht ausgeschlossen. Eine Abschätzung zur Eignung verschiedener Einsatzstoffe im Hinblick auf bestimmte Anwendungen ist anhand der Ergebnisse jedoch möglich.



### Anwendung der Dreiecksdiagramme

Die temperaturabhängigen Ausbeuten an Koks, Kondensat und Gas sowie die Elementarzusammensetzung der Produkte Koks, Gas und Teer/Öl ordnen sich für Biomassen einer Gruppe in ähnlichen Bereichen in den jeweiligen Dreiecksdiagrammen ein. Deutlich wird jeweils der Einfluss des dominierenden Biopolymers innerhalb der Biomassegruppe auf das Pyrolyseverhalten. Es kann somit abgeschätzt werden wie sich Biomassen mit ähnlichen Zusammensetzungen bei der Pyrolyse unter vergleichbaren Bedingungen verhalten.

Die auf Grundlage der experimentellen Daten erstellten Dreiecksdiagramme für die temperaturabhängigen Ausbeuten, Pyrolysegaszusammensetzung und Koks- sowie Teer/Öl-Elementarzusammensetzung nach Biomassegruppen lassen sich wie folgt nutzen:

- Identifizierung einer geeigneten Pyrolysetemperatur bei Vorgabe der Ausbeute bzw. einer bestimmten Zusammensetzung des Zielprodukts für einen definierten Einsatzstoff (mit vergleichbaren Eigenschaften zu den hier verwendeten Biomassen) oder
- Auswahl eines geeigneten Einsatzstoffes und der Pyrolysetemperatur bei Vorgabe der Ausbeute bzw. einer bestimmten Zusammensetzung des Zielprodukts.

Die genauen Produktausbeuten lassen sich zudem über die in Verbindung mit den in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Gleichungen zur Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten berechnen. Dies ist weiterhin auch für die nicht in den Dreiecksdiagrammen aufgeführte Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute möglich, da bei der technischen Umsetzung der Biomassepyrolyse das Kondensat als Gemisch aus Teer/Öl und Wasser anfällt.

Da aus den hier durchgeführten Betrachtungen bisher nur qualitative Bewertungen der rohstofflichen Einflüsse möglich sind, sollen im nächsten Kapitel unter Anwendung statistischer Methoden der Datenanalyse die konkreten Rohstoffparameter identifiziert und deren Auswirkung auf das Pyrolyseverhalten quantifiziert werden. Die Haupteinflussgrößen bei der Elementarzusammensetzung von Koks und Gas sind aufgrund der geringen Schwankungsbreiten überwiegend von Prozessparametern abhängig, weshalb dort kaum Korrelationen mit rohstofflichen Parametern erwartet werden.

## 6 Mathematische Zusammenhänge zwischen Rohstoffeigenschaften und Pyrolyseverhalten

In diesem Kapitel werden die Datensätze zur Pyrolyse der 26 Biomassen auf statistische Zusammenhänge zwischen rohstofflichen Parametern und Produktausbeuten sowie -eigenschaften untersucht und die einflussreichsten Variablen identifiziert. Es werden brennstofftechnische, chemisch-strukturelle und physikalische Rohstoffmerkmale einbezogen. Die für verschiedene Pyrolysetemperaturen aufgestellten Korrelationen werden anhand der Koeffizienten nach Pearson und Spearman bewertet sowie ein mechanistischer Zusammenhang mit den auflaufenden Pyrolysevorgängen hergestellt. Einen weiteren wichtigen Punkt bildet die Überführung der erhaltenen Zusammenhänge in Gebrauchsgleichungen zur Berechnung der Produktausbeuten und -eigenschaften mittels Regressionsanalyse. Die erhaltenen Modelle werden anhand von Informationskriterien und Regressionsgüte bewertet sowie kritisch diskutiert.

### 6.1 Korrelation mit Rohstoffeigenschaften

Als Grundlage für die Betrachtungen dienen 26 Datensätze aus den Festbettpyrolyseuntersuchungen (inkl. A-LIG, FSZ, XY und WRH-de, WS-P1-de, MS-de; exkl. AT) bei Pyrolysetemperaturen von 300, 400, 500, 600 und 700 °C. Als Kenngrößen des Pyrolyseverhaltens werden die Ausbeuten der Produkte, der Gasspezies ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , weitere Kohlenwasserstoffe), die Elementarzusammensetzung der Kokse und der Teere/Öle, die Eigenschaften der Kokse (Porenvolumen, Dichte, spezifische Oberfläche) und die Produktheizwerte herangezogen. Es werden zwei Korrelationsmethoden (-koeffizienten) angewendet, die bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich der Verteilung der Daten erfordern. Der Pearsonsche Korrelationskoeffizient setzt normalverteilte Daten voraus, weshalb seine Empfindlichkeit gegenüber Ausreißern bei Abweichungen von der Normalverteilung vergleichsweise hoch ist. Er gibt die Güte eines linearen Zusammenhangs zwischen den Variablen an. Bei nicht normalverteilten Daten bietet sich die Methode der Rangkorrelation (nichtparametrische Korrelation) z. B. nach Spearman an. Hier erfolgt zunächst die Umwandlung der Daten in eine Gleichverteilung über die Zuweisung von Rängen (1 bis N). Der bei dieser Konvertierung auftretende Informationsverlust wird durch die Robustheit dieser Methode (u. a. gegenüber Ausreißern) ausgeglichen. Im Gegensatz zur Pearsonschen Produkt-Moment-Korrelation setzen Rangkorrelationen keine Linearität voraus, sondern geben die Güte an, mit der eine beliebige monotone Funktion den Zusammenhang zwischen den Variablen beschreiben kann.

In die Betrachtungen einbezogen werden sowohl der Pearsonsche  $\rho$  als auch der Spearmanische Korrelationskoeffizient  $r_S$ , da sowohl normalverteilte (z. B. Extr, Holo-C, suLIG) als auch nicht normalverteilte Merkmale (z. B. FB, H/C) existieren. Eine Übersicht zu den bei

der Korrelation berücksichtigten rohstofflichen Parametern gibt Tab. 6.1. Die Auswahl der Parameter erfolgte auf Grundlage der Erkenntnisse aus der Literaturrecherche (s. Kapitel 2.4.1, ab S. 26). Die Summenstatistiken der Rohstoffparameter sowie der Produktausbeuten und -eigenschaften sind Anhang E.1 zu entnehmen. Weiterhin sind die Werte für die standardisierte Schiefe und Wölbung als Test auf Normalverteilung der Daten im Anhang E.1 enthalten. Die statistische Auswertung (Korrelation, Summenstatistik) erfolgte unter Verwendung der Software **statgraphics**<sup>®</sup> centurion XVI (*Fa. Statpoint Technologies, Inc.*).

Bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten erfolgt ein Signifikanztest über den p-Wert (Überschreitungswahrscheinlichkeit). Das Konfidenzintervall wird auf 95 % festgelegt, so dass bei  $p < 0,05$  die berechneten Korrelationskoeffizienten signifikant von Null verschieden sind. Für die weiteren Betrachtungen werden nur die statistisch signifikanten Korrelationen berücksichtigt, deren Korrelationskoeffizient  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$  beträgt.

Zusammenhänge zwischen den rohstofflichen Merkmalen wurden überprüft bzw. sind für verschiedene Parameter allgemein bekannt (z. B. Rohdichte, Porenvolumen und Porosität; Flüchtigengehalt und O/C-Verhältnis). Sie wurden hier zunächst nicht berücksichtigt, da die einflussreichsten Merkmale für die Beschreibung des Pyrolyseverhaltens zu identifizieren waren.

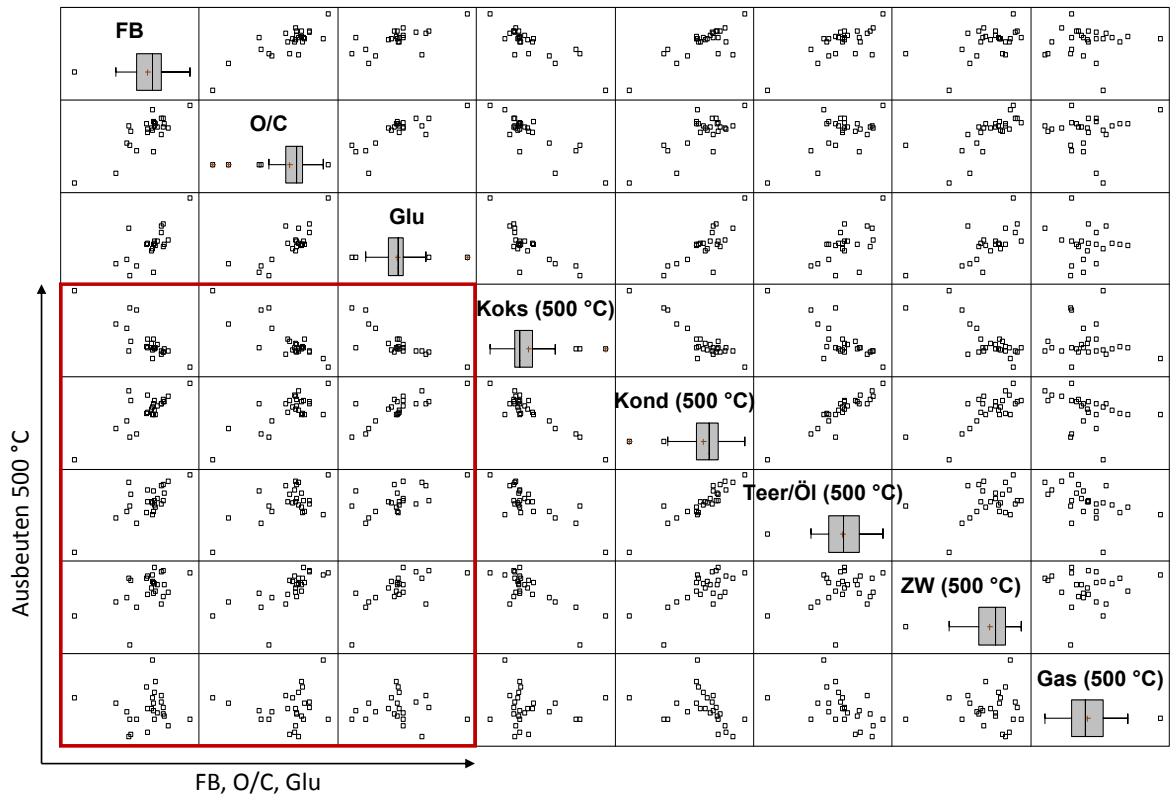
### 6.1.1 Produktausbeuten

Die Ausbeuten für Koks, Kondensat, Teer/Öl, Zersetzungswasser und Gas wurden bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (300, 400, 500, 600, 700 °C) mit den in Tab. 6.1 angegebenen Rohstoffparametern korreliert und die Korrelationskoeffizienten  $\rho$  und  $r_S$  berechnet. Zur Visualisierung der Zusammenhänge lassen sich aus den Daten Matrix-Streudiagramme erstellen. Abb. 6.1 zeigt dies beispielhaft anhand der Produktausbeuten bei 500 °C in Abhängigkeit von Flüchtigen- und Glucangehalt sowie O/C-Verhältnis. Das **Matrix-Streudiagramm** beinhaltet auch den sog. Box-Whisker-Plot für jede Variable. Dieser enthält neben dem Mittelwert und dem Median (mittlere Linie der Box) das 50-%-Quantil (Breite der Box) sowie Hinweise auf Ausreißer in den Daten (einzelne Punkte außerhalb). Im Matrix-Streudiagramm ist der untere linke Bereich (roter Rahmen) zu beachten, in dem die Zusammenhänge zwischen den Rohstoffparametern (x-Achse) und den Ausbeuten (y-Achse) zu erkennen sind.

Bei der Rangkorrelationsmethode (Spearman) konnten für die Roh- und Reindichte, die Porosität, das Porenvolumen ( $PV_{ges}$ ,  $PV_{makro}$ ,  $PV_{mikro}$ ), das Verhältnis zwischen potentiell katalytisch aktiven zu „inaktiven“ Komponenten ( $x_{kat}/x_{Si+Al}$ ), dem  $x_{90}$ -Partikeldurchmesser, der Sphärizität, dem Hemicellulosegehalt (HC, HC\*\*) und Rest1 ( $100 - \text{Holo-C} - \text{Extr} - \text{suLIG}$ ) keine statistisch signifikanten Zusammenhänge mit  $r_S \geq |0,5|$  festgestellt werden. Alle weiteren Rohstoffparameter weisen bei mindestens einer der betrachteten Temperaturen einen solchen Zusammenhang auf. Die erhaltenen Korrelationen (Variablen und Koeffizienten) sind

**Tab. 6.1:** Übersicht zu den für die Korrelationen berücksichtigten Rohstoffparametern

Symbol	Bezeichnung	Einheit
<i>Brennstofftechnische Merkmale</i>		
FB	Flüchtigengehalt	Ma.-% (waf)
O/C	O/C-Atomverhältnis	–
H/C	H/C-Atomverhältnis	–
A	Aschegehalt	Ma.-% (wf)
$x_{kat}$	Gehalt potentiell katalytisch aktiver Elemente $\sum(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Fe})$	mg/kg (wf)
$x_{(\text{Na}+\text{K})}$	Summe der Gehalte an Na und K	mg/kg (wf)
$x_{(\text{Mg}+\text{Ca})}$	Summe der Gehalte an Mg und Ca	mg/kg (wf)
$x_{kat}/x_{(\text{Si}+\text{Al})}$	Verhältnis der Gehalte an katalytisch aktiven zu „inaktiven“ Komponenten	mg/kg (wf)
$x_{Fe}$	Eisengehalt	mg/kg (wf)
$x_K$	Kaliumgehalt	mg/kg (wf)
<i>Physikalische Merkmale</i>		
$\rho_{roh}$	Rohdichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{rein}$	Reindichte	kg/m <sup>3</sup>
$\epsilon$	Porosität	%
PV <sub>ges</sub>	Gesamtporenvolumen	mm <sup>3</sup> /g
PV <sub>makro</sub>	Makroporenvolumen	mm <sup>3</sup> /g
PV <sub>mikro</sub>	Mikroporenvolumen	mm <sup>3</sup> /g
X <sub>makro</sub>	Makroporenanteil	%
X <sub>mikro</sub>	Mikroporenanteil	%
$\rho_{sch}$	Schüttdichte	kg/m <sup>3</sup>
$x_{10}$	Partikeldurchmesser bei Q <sub>3</sub> =10 Ma.-%	mm
$x_{50}$	Partikeldurchmesser bei Q <sub>3</sub> =50 Ma.-%	mm
$x_{90}$	Partikeldurchmesser bei Q <sub>3</sub> =90 Ma.-%	mm
$\psi_m$	mittlere Sphärizität der Partikel	–
<i>Chemisch-strukturelle Merkmale</i>		
Extr	Extraktstoffgehalt	Ma.-% (waf)
suLIG	Gehalt an säureunlöslichem Lignin	Ma.-% (waf)
Holo-C	Holocellulosegehalt	Ma.-% (waf)
$\alpha$ -C	$\alpha$ -Cellulosegehalt	Ma.-% (waf)
HC	Hemicellulosegehalt	Ma.-% (waf)
Rest1	100 – Extr – suLIG – Holo-C	Ma.-% (waf)
Holo-C**	berechneter Holocellulosegehalt 100 – Extr – suLIG bzw. Holo-C + Rest1	Ma.-% (waf)
HC**	berechneter Hemicellulosegehalt 100 – Extr – suLIG – $\alpha$ -C bzw. HC + Rest1	Ma.-% (waf)
HC*	Gehalt an strukturbildenden Polysacchariden für die Hemicellulosen $\sum(\text{Xylan} + \text{Arabinan} + \text{Mannan} + \text{Galactan} + \text{Rhamnan})$	Ma.-% (waf)
Glu	Gehalt an Glucan	Ma.-% (waf)
Xyl	Gehalt an Xylan	Ma.-% (waf)



**Abb. 6.1:** Matrix-Streudiagramm für die Korrelation zwischen FB, O/C und Glu mit den Produkt-  
ausbeuten bei der Pyrolyse bei 500 °C

beispielhaft für eine Pyrolysetemperatur von 500 °C in Tab. 6.2 (Spearman) und in Tab. 6.3 (Pearson) dargestellt. Bei der Pearsonschen Korrelation wurden nur die normalverteilt vorliegenden Rohstoffparameter einbezogen (s. Tab. E.1 im Anhang E.1). Es bestehen für alle Ausbeuten Korrelationen mit Rohstoffparametern. Die höchsten Korrelationskoeffizienten für liegen bei  $|0,62| \leq r_S \leq |0,81|$  bzw.  $|0,54| \leq \rho_S \leq |0,89|$ .

Der Gehalt an Glucan, welches das strukturbildende Polysaccharid der Cellulose darstellt, weist insbesondere mit der **Koks- und Kondensatausbeute** eine deutliche Korrelation auf. Auf die Teer/Öl- und Zersetzungswasserbildung ist der Einfluss geringer. Aufgrund der hohen Kondensat- und der geringen Koksausbeuten, welche sich bei der Cellulosepyrolyse ergeben (s. Abb. 5.20, S. 114), ist die steigende Kondensatfreisetzung bei gleichzeitig verringerter Koksbildung mit zunehmenden Glucangehalten erwartungsgemäß. Die Korrelation mit der Teer/Öl-Ausbeute ist schwach, was sich möglicherweise damit begründen lässt, dass bei 500 °C die Teerbildung bereits abgeschlossen ist (s. Abb. 5.6, S. 97). Die **Zersetzungswasserausbeute** wird neben Glucan auch durch steigende Gehalte an Xylan, HC\* und Holo-C\*\*, dem H/C- sowie insbesondere dem O/C-Verhältnis positiv beeinflusst. Dies lässt sich damit erklären, dass sowohl Cellulose als auch Hemicellulose aufgrund des hohen Anteils an sauerstoffhal-

**Tab. 6.2:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und Produktausbeuten bei 500 °C

Koks		Kondensat		Teer/Öl		ZW		Gas	
suLIG	0,67	Glu	0,68	FB	0,58	O/C	0,81	$x_{(Na+K)}$	0,69
		FB	0,56	Glu	0,55	Holo-C**	0,63	$x_{kat}$	0,68
		$\alpha$ -C	0,51	$x_{10}$	0,50	Glu	0,62	$x_K$	0,62
						Xyl	0,60	A	0,61
						HC*	0,56	$X_{makro}$	0,51
						H/C	0,55		
Glu	-0,75	$x_{kat}$	-0,71	$x_{kat}$	-0,62	Extr	-0,54		
Holo-C**	-0,73	A	-0,62	A	-0,61				
FB	-0,71	$x_{(Na+K)}$	-0,58	$x_{(Na+K)}$	-0,54				
H/C	-0,69	$x_{(Mg+Ca)}$	-0,56						
O/C	-0,65								

tigen funktionellen Gruppen größere Mengen an Zersetzungswasser über Dehydratisierungsreaktionen bilden (vgl. [XIN ET AL., 2015](#); [PISKORZ ET AL., 1989](#); [SHAFIZADEH ET AL., 1972](#)). Die negative Korrelation des O/C-Verhältnisses mit der Koksausbeute bestätigt jedoch, dass auch Lignin durch die Spaltung von sauerstoffhaltigen Gruppen zur Zersetzungswasserbildung beiträgt (vgl. [SHARMA ET AL., 2004](#); [VORHER, 1976](#)).

Bei den **entbundenen flüchtigen Bestandteilen** kommen Einflüsse durch anorganische, insbesondere potentiell katalytisch aktive Bestandteile hinzu, die eine erhöhte Gasbildung bei gleichzeitig sinkenden Teer/Öl- und Kondensatausbeuten bewirken. [PATWARDHAN ET AL. \(2010\)](#) wiesen bei der Cellulosepyrolyse nach, dass die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallionen die homolytische Spaltung der Glucoseringe unter Bildung niedermolekularer Produkte (u. a. HAA, Ameisensäure) katalysiert, wobei die Stärke des Einflusses in der Reihenfolge K, Na, Ca und Mg abnimmt. Dabei werden auch Gase (z. B. CO<sub>2</sub>, CO) gebildet. Diese Reaktionen konkurrieren mit der Anhydrozuckerbildung (u. a. LG) durch heterozyklische Spaltung ([PATWARDHAN ET AL., 2010](#)). Weiterhin ist auch die Katalyse sekundärer Teer-crackreaktionen im Porensystem der Partikel und in der Schüttung denkbar. Diese Reaktionen führen ebenfalls zur Bildung niedermolekularer Teerfragmente und gasförmiger Komponenten ([BOROSON ET AL., 1989](#)).

Zwar geben u. a. [PISKORZ ET AL. \(1989\)](#) und [SHAFIZADEH ET AL. \(1972\)](#) an, dass Alkalimetalle Fragmentierungs- und Umlagerungsreaktionen fördern, dies führt jedoch nicht nur zur Verringerung der Teer/Öl-Freisetzung sondern auch zu einer Begünstigung der Koksabildung. Korrelationen zwischen anorganischen Bestandteilen und der Koksabbeute konnten jedoch lediglich bei 600 °C für den  $x_{Mg+Ca}$  festgestellt werden.

**Tab. 6.3:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und Produktausbeuten bei 500 °C

Koks		Kondensat		Teer/Öl		ZW		Gas	
suLIG	0,85	Glu	0,78	Glu	0,59	Holo-C**	0,76	$x_K$	0,54
$\rho_{sch}$	0,66	Holo-C**	0,77	$\alpha$ -C	0,52	Glu	0,65		
$\psi_m$	0,50	$\alpha$ -C	0,66	Holo-C**	0,51	HC*	0,63		
		Holo-C	0,64			Holo-C	0,63		
						Xyl	0,59		
						$\alpha$ -C	0,52		
Holo-C**	-0,89	suLIG	-0,73	–		suLIG	-0,71		
Glu	-0,78	$\rho_{sch}$	-0,62			$\rho_{sch}$	-0,61		
Holo-C	-0,67								
$\alpha$ -C	-0,64								
HC*	-0,51								

Ein **Vergleich zwischen beiden Korrelationsmethoden** macht deutlich, dass bei der Pearsonschen Produkt-Moment-Korrelation gegenüber der Rangkorrelation nach Spearman teilweise deutlich höhere Koeffizienten auftreten (vgl. Tab. 6.2 und Tab. 6.3) und zudem weitere Faktoren, wie  $\alpha$ -C, HC\* und  $\rho_{sch}$  statistisch signifikante Zusammenhänge aufweisen. Die mechanistischen Begründungen ändern sich jedoch nicht. Die Korrelationskoeffizienten für die Teer/Öl-Ausbeute bleiben niedrig. Für die Korrelation der normalverteilten Variablen suLIG und Holo-C\*\* mit der Koksausbeute liegt  $\rho$  bei  $\geq |0,85|$  was auf einen linearen Trend hindeutet. Der Zusammenhang zwischen Ligningehalt und Koksausbeute wurde bereits von HASHIMOTO ET AL. (2011) und RAVEENDRAN & GANESH (1996b) festgestellt. Die starke negative Korrelation des Holo-C\*\*-Gehalts mit der Koksausbeute ist damit zu erklären, dass sowohl Cellulose als auch die Hemicellulosen vergleichsweise niedrige Koksmengen bilden (vgl. Abb. 5.20, S. 114). Zudem besteht aufgrund der Bestimmungsmethodik ein starker Zusammenhang zwischen Holo-C\*\* und suLIG.

Hinsichtlich der Koks- und der Zersetzungswasserausbeute kommt bei der Pearsonschen Korrelation die **Schüttdichte** als signifikante Einflussgröße hinzu. Höhere Schüttdichten der Biomasse führen zur Zunahme der Koksausbeute und gleichzeitig zum Rückgang des gebildeten Zersetzungswassers. Mechanistisch ließe sich dies durch sekundäre Reaktionen des gebildeten Wassers mit dem Feststoff begründen, die jedoch erst bei höheren Temperaturen (ab 700 °C) relevant werden. Höheren Schüttdichten führen zu einem verringerten Lückenvolumen in der Schüttung und damit zu einer Verweilzeiterhöhung im Festbett, was das Ablaufen interpartikulärer Sekundärreaktionen begünstigt. Eine Hemmung von Dehydratisierungsreaktionen des Feststoffs und eine damit verbundene stärkere Koksbildung könnten weitere Ursachen darstellen. Hinzu kommt, dass negative Korrelationen zwischen  $\rho_{sch}$  und Holo-C,  $\alpha$ -C und HC

( $-0,66 \leq r_S \leq -0,59$ ) bestehen, was bedeuten würde, dass die Schüttdichte nur einen indirekten Einfluss auf die Zersetzungswasserausbeute besitzt.

Statistisch signifikante Korrelationen der Produktausbeuten mit Korrelationskoeffizienten  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$  bestehen im gesamten Temperaturbereich **zwischen 400 und 700 °C** mit den in Tab. 6.4 zusammengefassten Rohstoffparametern. Die Einflüsse (positiv oder negativ) kehren sich zwischen den betrachteten Temperaturen nicht um. Einige Parameter weisen erst bei höheren Temperaturen Korrelationen auf, andere nur bei niedrigen Temperaturen (s. Tab. E.10 bis Tab. E.12 im Anhang E.2). Für die Teer/Öl-Ausbeute zeigen die Korrelationskoeffizienten bei 400 °C ein Maximum, während bei der Zersetzungswasser- und der Gasausbeute bei 500 °C die höchsten Werte auftreten. Die Temperaturen, bei denen sich die stärksten Korrelationen mit der Koks- und der Kondensatausbeute ergeben, sind parameter-spezifisch und liegen zwischen 400 und 600 °C.

**Tab. 6.4:** Einflussfaktoren auf die Produktausbeuten mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation.  $\uparrow$  ... positive Korrelation,  $\downarrow$  ... negative Korrelation.*

Ausbeute	Methode	Einflussfaktoren
Koks	Spearman	Glu $\downarrow$ , Holo-C** $\downarrow$ , FB $\downarrow$ , suLIG $\uparrow$ , O/C $\downarrow$ , H/C $\downarrow$
	Pearson	Holo-C** $\downarrow$ , suLIG $\uparrow$ , Glu $\downarrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ , $\rho_{sch}$ $\uparrow$
Kondensat	Spearman	Glu $\uparrow$ , $x_{kat}$ $\downarrow$ , A $\downarrow$ , $x_{Mg+Ca}$ $\downarrow$ , $x_{Na+K}$ $\downarrow$ , FB $\uparrow$ ,
	Pearson	Holo-C** $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , suLIG $\downarrow$ , Holo-C $\uparrow$ , $\alpha$ -C $\uparrow$ , $\rho_{sch}$ $\downarrow$
Teer/Öl	Spearman	$x_{kat}$ $\downarrow$ , A $\downarrow$ , $x_{10}$ $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , $x_{Na+K}$ $\downarrow$
	Pearson	$\alpha$ -C $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , Holo-C** $\uparrow$
Zersetzungswasser	Spearman	O/C $\uparrow$ , HC* $\uparrow$ , Xyl $\uparrow$ , Holo-C** $\uparrow$ , Glu $\uparrow$
	Pearson	Holo-C** $\uparrow$ , suLIG $\downarrow$ , HC* $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , $\rho_{sch}$ $\downarrow$ , Xyl $\uparrow$ , Holo-C $\uparrow$ ,
Gas	Spearman	$x_{10}$ $\downarrow$ , $x_K$ $\uparrow$ , $x_{kat}$ $\uparrow$ , $x_{Na+K}$ $\uparrow$ , A $\uparrow$ , $x_{makro}$ $\uparrow$ ,
	Pearson	$x_K$ $\uparrow$ (nur bei 500 und 700 °C)

Für 300 °C zeigen sich vergleichsweise schwache Zusammenhänge ( $|0,5| \leq r_S \leq |0,62|$ ) mit wenigen Einflussgrößen (s. Tab. E.10 bis Tab. E.12 im Anhang E.2). Insbesondere der Xylan-Gehalt als dominierendes Polysaccharid der Hemicellulose und der  $x_{50}$ -Wert aus der Partikelgrößenverteilung weisen gegenüber fast allen Produktausbeuten Korrelationen auf. Hinzu kommt der Einfluss von HC\* auf die Zersetzungswasser- und Gasbildung sowie von H/C auf die Teer/Öl- und Kondensatfreisetzung. Die Einflüsse von Xyl, HC\* und H/C sind darauf zurückzuführen, dass die Zersetzung der Hemicellulosen in diesem Temperaturbereich bereits weit fortgeschritten ist (s. Abb. 2.6, S. 22). Die gesteigerte Bildung von Zersetzungswasser und Gas deutet darauf hin, dass in hohem Maße funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen von



der Feststoffmatrix abgespalten werden (Abb. 5.20, S. 114; Abb. 5.21 c) und d), S. 117), da auch die Koksausbeute sinkt. Die Korrelation des  $x_{50}$ -Partikeldurchmessers bei 300 °C ergibt sich wahrscheinlich aus dem bei größeren Partikeln langsameren Wärmetransport, woraus ein geringerer Umsatz bei der Pyrolyse resultiert ( $A_{Koks} \uparrow$ ,  $A_{Kond} \downarrow$ ,  $A_{ZW} \downarrow$ ,  $A_{Gas} \downarrow$ ).

### 6.1.2 Produkteigenschaften

#### Gaszusammensetzung

Für die Korrelation der entbundenen gasförmigen Verbindungen werden die Ausbeuten der Hauptkomponenten  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  und  $CO_2$  in l i. N./kg (waf) herangezogen. Weiterhin werden die Ausbeuten für C2–C5-, gesättigte und ungesättigte, C2- und C3-Kohlenwasserstoffe in l i. N./kg (waf) als Summenparameter betrachtet.

Für die Ausbeuten an **CO** und **CO<sub>2</sub>** als Hauptbestandteile der Pyrolysegase treten bei der Rangkorrelationsmethode vergleichsweise viele und auch starke Korrelationen auf (s. Tab. 6.5). Dabei führen insbesondere ein hohes O/C-Atomverhältnis und hohe Gehalte an Holo-C bzw.  $\alpha$ -C sowie niedrige Werte für Extr und Rest1 zu höheren CO-Ausbeuten. Auch hohe Gehalte an HC\* und Xylan weisen eine positive Korrelation auf. Die Bildung von CO erfolgt somit im Wesentlichen aus den in der Biomasse enthaltenen Polysacchariden, wobei Decarbonylierungsreaktionen bei der Ringfragmentierung (PISKORZ ET AL., 1989) und von gebildeten Aldehydfragmenten der Seitenketten (SHEN ET AL., 2010b) eine Rolle spielen. Die Ergebnisse zur Pyrolyse der Biomassestoffgruppen (s. Abschnitt 5.3.2, S. 113), wonach der Fichtesulfitzellstoff und insbesondere das Xylan hohe CO-Ausbeuten zeigen, bestätigen diese Korrelation.

**Tab. 6.5:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Gasspeziesausbeuten (in l i. N./kg waf) bei 500 °C

$H_2^a$		$CH_4$		$CO$		$CO_2$		gesättigte Kwst	
--	--			O/C	0,78	$x_{kat}$	0,84	$x_{(Na+K)}$	0,57
				Holo-C	0,77	$x_{(Na+K)}$	0,78	$x_{kat}$	0,56
				$\alpha$ -C	0,77	A	0,77		
				HC*	0,66	$x_K$	0,68		
				Xyl	0,62	HC**	0,60		
						Rest1	0,55		
$x_{50}$	-0,57	Rest1	-0,51	Extr	-0,77	--		--	
		HC**	-0,50	Rest1	-0,61	--			

<sup>a</sup> Mittelwert der  $H_2$ -Ausbeute bei 500 °C bei 2,9 l i. N./kg (waf)

Für die  $CO_2$ -Bildung bestehen die stärksten Zusammenhänge mit den Gehalten an anorganischen, insbesondere den katalytisch aktiven, Komponenten ( $r_S = 0,84$ , s. Tab. 6.5), wobei

höhere Gehalte eine Zunahme der Ausbeute bewirken. Auch  $\text{HC}^{**}$  und Rest1 beeinflussen die  $\text{CO}_2$ -Freisetzung positiv. Die Korrelationskoeffizienten sind jedoch mit 0,60 bzw. 0,55 deutlich niedriger. Ein Zusammenhang mit dem Gehalt an Hemicellulose war erwartbar, da  $\text{CO}_2$  sowohl bei der Decarboxylierung der O-Acetylxylen-Seitenketten (PONDER & RICHARDS, 1991; SHAFIZADEH ET AL., 1972) als auch bei der Spaltung von Methylglucuronsäuren freigesetzt wird (SHEN ET AL., 2010b). Der vergleichsweise starke Zusammenhang mit den katalytisch aktiven Komponenten geht vermutlich auf das Ablaufen des von PISKORZ ET AL. (1989) postulierten Abbaupfades der Cellulose bei langsamen Aufheizraten zurück, wobei es bereits bei tiefen Temperaturen zur Koksbildung kommt, u. a.  $\text{CO}_2$  vom Feststoff abgespalten wird und bei höheren Temperaturen durch metallische Spezies katalysierte Ringfragmentierungsreaktionen ablaufen (PISKORZ ET AL., 1989). Ähnliche Reaktionswege für die Koksbildung unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bei niedrigen Temperaturen (um 300 °C, Tieftemperaturvernetzung), die durch die Anwesenheit von Alkalien und Erdalkalien begünstigt werden, sind aus der Pyrolyse von Braunkohlen bekannt (SOLOMON ET AL., 1990, SCHAFER, 1979). Eine negative Korrelation zwischen Koks- und  $\text{CO}_2$ -Ausbeute konnte nur bei einer Pyrolysetemperatur von 300 °C festgestellt werden (s. Abb. E.1 im Anhang E.2).

Für die  **$\text{H}_2$ -Ausbeute** ergibt sich bei 500 °C lediglich ein schwacher negativer Zusammenhang mit dem  $x_{50}$ -Partikeldurchmesser. Die produzierten Wasserstoffmengen liegen bei dieser Temperatur jedoch im Mittel lediglich bei 2,9 l i.N./kg (waf). Für die weiteren Temperaturen treten nur vereinzelt, insbesondere bei 700 °C, Korrelationen mit Rohstoffparametern ( $r_S=0,58-0,72$ ) auf (s. Tab. E.13 im Anhang E.2). Neben sinkenden Partikelgrößen ( $x_{10}$ ,  $x_{90}$ ) führen insbesondere hohe Gehalte an katalytisch aktiven Bestandteilen  $x_{kat}$ , Asche und Alkalien zu einer Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Ausbeute. Korrelationen mit dem Ligningehalt traten hingegen nicht auf, was zu der Annahme führt, dass die insbesondere bei Alkali-Ligninen auftretenden vergleichsweise hohen Wasserstoffmengen auf die Anwesenheit von Natrium und weniger auf die Ligninstrukturen selbst zurückzuführen sind. FAIX ET AL. (1988) erzielten jedoch auch für die Pyrolyse verschiedener Milled-Wood-Lignine (Fichte, Buche, Bambus), die geringe Aschegehalte aufweisen, hohe Wasserstoffmengen.

Die Wasserstoffbildung scheint insbesondere zwischen 500 und 700 °C weniger von rohstofflichen Eigenschaften als vielmehr von den vorherrschenden Prozessbedingungen abhängig zu sein. Ab etwa 600 °C spielen Dehydrierungs- und Aromatisierungsreaktionen am Feststoff eine Rolle (XIN ET AL., 2013; SHARMA ET AL., 2004; VORHER, 1976), die durch die Anwesenheit von Natrium katalysiert werden (JAKAB ET AL., 1997; KLEEN & GELLERSTEDT, 1995).

Bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C bestehen für beide Korrelationsmethoden keine statistisch signifikanten Zusammenhänge zwischen den Ausbeuten an ungesättigten, C2-, C3- und C2-C5-Kohlenwasserstoffen und den Rohstoffparametern. Ihre Freisetzung scheint somit wesentlich von den Prozessbedingungen, insbesondere der Temperatur, abzuhängen. Dies

gilt ebenfalls für die CH<sub>4</sub>-Ausbeute, die nur schwache Korrelationen mit HC\*\* und Rest1 zeigt. Zudem können sekundäre Crackreaktionen der primär gebildeten Teerfragmente eine Rolle spielen, deren Auftreten ebenfalls maßgeblich von der Temperatur abhängt. Auch der lediglich schwache positive Zusammenhang zwischen  $x_{(Na+K)}$  und  $x_{kat}$  mit der Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) spricht für diesen Sachverhalt. Geringe Unterschiede in den CH<sub>4</sub>-Ausbeuten (3,5–7,4 Ma.-%) zeigten auch die Pyrolyseuntersuchungen von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) im Festbett an 19 verschiedenen Biomassen.

Tab. 6.6 fasst die zwischen 400 und 700 °C auftretenden Einflussgrößen für beide Korrelationsmethoden zusammen. Die für 500 °C festgestellte Vielzahl an Einflussfaktoren auf die CO- und die CO<sub>2</sub>-Ausbeute zeigt sich im gesamten Temperaturbereich, wobei die Stärke der Korrelation in ähnlichen Größenordnungen bleibt (s. Tab. E.13 bis Tab. E.15 im Anhang E.2).

**Tab. 6.6:** Einflussfaktoren auf die Gasspeziesausbeuten mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation.* ↑ ... positive Korrelation, ↓ ... negative Korrelation.

Ausbeute <sup>a</sup>	Methode	Einflussfaktoren $\leq 500$ °C	Einflussfaktoren $\geq 500$ °C
			$\geq 600$ °C
CO	Spearman	O/C ↑, Xyl ↑, HC* ↑	Extr ↓, $\alpha$ -C ↑, Rest1 ↓, Holo-C ↑, O/C ↑ HC** ↓, A ↓, $x_{kat}$ ↓, $x_{Fe}$ ↓, $x_{(Na+K)}$ ↓, PV <sub>mikro</sub> ↑, $\rho_{sch}$ ↓
	Pearson	Xyl ↑, HC* ↑	Extr ↓, Holo-C ↑, $\alpha$ -C ↑, Glu ↑, $\rho_{sch}$ ↓ Rest1 ↓, $\rho_{roh}$ ↓, $\epsilon$ ↑
CO <sub>2</sub>	Spearman	$x_{kat}$ ↑, A ↑, $x_{(Na+K)}$ ↑, $x_{(Mg+Ca)}$ ↑, $x_{10}$ ↓, HC** ↑, Rest1 ↑	$x_{90}$ ↓, $x_{Fe}$ ↑
	Pearson		$x_K$ ↑
gesättigte Kwst	Spearman	–	$x_{(Na+K)}$ ↑
			$x_K$ ↑, HC** ↑, suLIG ↓, $x_{(Mg+Ca)}$ ↑

<sup>a</sup> für die H<sub>2</sub>- und die CH<sub>4</sub>-Ausbeute sowie die Ausbeuten an C2-C5-, C2-, C3- und ungesättigten Kohlenwasserstoffen existieren keine Korrelationen mit Rohstoffparametern im gesamten Temperaturbereich

Es wird deutlich, dass oberhalb von 500 °C der Einfluss der Hemicellulosen (HC\*, Xyl) auf die CO-Ausbeute verschwindet, da deren Pyrolyse bis 500 °C weitestgehend abgeschlossen ist. Der  $\alpha$ -C- und Holo-C-Gehalt führen ab 500 °C zur Steigerung der CO-Freisetzung, da die Cellulose auch bei höheren Temperaturen noch kontinuierlich CO freisetzt (s. Abb. 5.21 c, S. 117). Die deutliche negative Korrelation zwischen CO-Ausbeute und Extr bzw. Rest1 bleibt bei höheren Pyrolysetemperaturen bestehen und ist vermutlich auf zwei Gründe zurückzuführen: zum einen kommen die beiden Stoffgruppen bei Biomassen mit hohen anorganischen Elementgehalten (Na, K, Ca, Mg, Fe) in größeren Anteilen vor und zum anderen enthalten

diese Stoffgruppen geringere Sauerstoffgehalte und entbinden somit weniger CO.

Die bei 500 °C festgestellten Einflussgrößen auf die CO<sub>2</sub>-Ausbeute treten im gesamten Temperaturbereich auf. Zum bereits bei niedrigeren Temperaturen dominierenden Einfluss der anorganischen Biomassebestandteile auf die CO<sub>2</sub>-Freisetzung kommen ab 600 °C noch der Eisen- und der Erdalkaliengehalt hinzu. Diese Faktoren, welche sich positiv auf die CO<sub>2</sub>-Ausbeute auswirken, besitzen ab 600 °C gleichzeitig einen negativen Einfluss auf die CO-Bildung. Da nur einzelne und vergleichsweise schwache Korrelationen zwischen den chemisch-strukturellen Parametern und den verschiedenen Gehalten an anorganischen Bestandteilen existieren, ist eine Förderung bzw. Hemmung der jeweiligen Pyrolysereaktionen durch die Anwesenheit der Metalle wahrscheinlich (vgl. Abschnitt 2.4.1, ab S. 32).

### Zusammensetzung der Kokse

Die Ergebnisse zu Immediat- und Elementaranalyse der Kokse wurden ebenfalls auf Korrelationen mit Rohstoffparametern überprüft. Der im Koks vorhandene H-Gehalt und das H/C-Atomverhältnis zeigten keine statistisch signifikanten Abhängigkeiten mit den betrachteten rohstofflichen Merkmalen. Schwefel wurde aufgrund der geringen Gehalte in der Biomasse nicht betrachtet. Die Korrelationen sind insgesamt nicht sonderlich ausgeprägt ( $|0,50| \leq r_S \leq |0,69|$ ) und die Anzahl der Einflussfaktoren ist gering (s. Tab. 6.7). Eine Ausnahme bildet der Stickstoffgehalt im Koks. Er zeigt mit Werten bis 0,96 die stärksten Zusammenhänge.

Der sinkende **Stickstoffgehalt** bei steigendem  $\alpha$ -C- und Holo-C-Gehalt stellt dabei nur eine Scheinkorrelation dar, da Biomassen mit sehr hohen Cellulosegehalten häufig geringe Stickstoffgehalte aufweisen (z. B. Holz). Für den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt in der Biomasse und dem  $\alpha$ -C-Gehalt wurde für die hier untersuchten Einsatzstoffe ein Korrelationskoeffizient  $r_S = -0,75$  festgestellt.

Die starke positive Korrelation zwischen mit dem Stickstoffgehalt in der Biomasse mit dem Gehalt im Koks ist darauf zurückzuführen, dass abhängig von der Einbindungsform und der Pyrolysetemperatur flüchtige stickstoffhaltige Komponenten ins Kondensat übergehen oder z. B. in Form von Ringverbindungen vorliegender Stickstoff im Koks verbleibt.

Für den Zusammenhang zwischen Rest1, HC\*\* (HC + Rest1),  $x_{Fe}$ ,  $x_{(Mg+Ca)}$  und dem Stickstoffgehalt im Koks wird Folgendes vermutet: Da insbesondere die stickstoffreicheren Einsatzstoffe hohe Gehalte an Rest1 aufweisen und es sich dabei um Einsatzstoffe mit höheren Anteilen an Früchten (z. B. Getreidekörner) handelt, ist von einem hohen Gehalt an Eiweißen in Rest1 auszugehen. Elemente wie Eisen oder Magnesium bilden Komplexe mit den prostethischen Gruppen der Proteine (KIRKBY, 2012; HARTMANN ET AL., 2000), weshalb in diesen Biomassen auch höhere Gehalte dieser Elemente vorkommen. Da keine Korrelationen zwischen dem Stickstoffgehalt in den Einsatzstoffen mit den o. g. Parametern auftreten,

**Tab. 6.7:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_s \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Elementarzusammensetzung der Kokse in Ma.-% (waf) bei 500 °C

	FB	C		N		O/C (O)	
$x_{kat}$	0,51	Holo-C**	0,56	N	0,96	suLIG	0,63 (0,63)
		X <sub>makro</sub>	0,51	Rest1	0,90		
				HC**	0,85		
				Extr	0,78		
				$x_{Fe}$	0,74		
				$x_{(Mg+Ca)}$	0,61		
				$x_K$	0,56		
FB	-0,64			$\alpha$ -C	-0,80	H/C	-0,59 (-0,58)
Glu	-0,60			Holo-C	-0,74	HC**	-0,57 (-0,56)
O/C	-0,57			PV <sub>mikro</sub>	-0,53	Holo-C**	-0,56 (-0,55)
Holo-C**	-0,57					$x_{(Na+K)}$	-0,52 (-0,50)
H/C	-0,56						

wird davon ausgegangen, dass aufgrund der vorhandenen Proteinstrukturen bei 500 °C noch größere Mengen im Koks verbleiben.

Interessant ist das steigende **O/C-Verhältnis** im Koks (O  $\uparrow$ ) bei erhöhten Ligningehalten und niedrigen HC\*\*- und Holo-C\*\*-Anteilen in der Biomasse. Hier spielt die Einbindungsform des Sauerstoffs eine wesentliche Rolle. Die Polysaccharide (Cellulose, Hemicellulose) weisen zwar viel höhere Sauerstoffgehalte auf, diese sind aber in einer Vielzahl leicht abspaltbarer, sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen gebunden und werden somit als gasförmige und kondensierbare Verbindungen freigesetzt. Im Lignin ist Sauerstoff hingegen insbesondere in Form von Methoxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen sowie in Di-Aryletherbrücken eingebunden. Während bei Cellulose und Hemicellulose die Primärpyrolyse bis 500 °C abgeschlossen ist, werden sauerstoffhaltige Verbindungen aus dem Lignin auch noch oberhalb dieser Temperaturen freigesetzt (s. Abb. 2.7, S. 23) und sind somit bei 500 °C noch teilweise im Koks enthalten. Dies wird durch den Zusammenhang zwischen höheren Restflüchtigengehalten im Koks bei verringerten  $\alpha$ -C-, Holo-C\*\*- und Glucangehalten in der Biomasse bestätigt.

Die schwache positive Korrelation zwischen Holo-C\*\*- und Kohlenstoffgehalt im Koks ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass insbesondere die Cellulose bereits bei 500 °C einen Koks mit hoher Aromatizität bildet (XIN ET AL., 2015; SEKIGUCHI ET AL., 1983).

Tab. 6.8 zeigt, dass der Einfluss des Ligningehaltes auf das O/C-Atomverhältnis im Koks nicht im gesamten Temperaturbereich eine Rolle spielt, sondern ab 600 °C verschwindet. Die Angaben von SHARMA ET AL. (2004), wonach die Freisetzung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen bis 550 °C abgeschlossen ist, bestätigen diesen Zusammenhang. Die Einflussfaktoren

auf den Stickstoffgehalt des Koks bleiben **zwischen 400 und 700 °C** bestehen und die Koeffizienten  $r_S$  bleiben in einer ähnlichen Größenordnung (s. Tab. E.17, E.19 im Anhang E.2).

**Tab. 6.8:** Einflussfaktoren auf die Koks zusammensetzung mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation..  $\uparrow$  ... positive Korrelation,  $\downarrow$  ... negative Korrelation.*

Größe <sup>a</sup>	Methode	Einflussfaktoren
FB	Spearman	A $\uparrow$ (ab 600 °C), $x_{kat}$ $\uparrow$ , $x_{Na+K}$ $\uparrow$ ; FB $\downarrow$ , O/C $\downarrow$ (bis 500 °C); Glu $\downarrow$
	Pearson	$\rho_{sch}$ $\uparrow$ , Glu $\downarrow$
N	Spearman	N $\uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , HC** $\uparrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ , Extr $\uparrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $x_{Fe}$ $\uparrow$ , $x_{(Mg+Ca)}$ $\uparrow$ , $x_K$ $\uparrow$
	Pearson	Extr $\uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ , HC** $\uparrow$ , $x_K$ $\uparrow$ , $\rho_{sch}$ $\uparrow$ , $\epsilon$ $\downarrow$ , $\rho_{roh}$ $\uparrow$
O/C, O	Spearman	suLIG $\uparrow$ , H/C $\downarrow$ (beide bis 500 °C); HC** $\downarrow$ (nur bei O)
	Pearson	suLIG $\uparrow$ (bis 500 °C)

<sup>a</sup> für C, H und H/C existieren keine rohstofflichen Parameter, die im gesamten Temperaturbereich Korrelationen aufweisen (s. Tab. E.16 und Tab. E.17 im Anhang E.2)

Bei der Pearson-Korrelation ergibt sich die Schüttdichte als weitere Einflussgröße auf Flüchtigen- und Stickstoffgehalt (s. Tab. E.18, E.19 im Anhang E.2). Dabei führen höhere Schüttdichten der Biomasse zum Verbleib größerer Mengen an Restflüchtigen und Stickstoff im Koks. Denkbar ist ein Zusammenhang mit verstärkten sekundären Reaktionen in der Feststoffschüttung aufgrund des geringen Lückenvolumens und der damit verbesserten Kontaktmöglichkeiten mit dem reaktiven, teilpyrolysierten Feststoff. Diese Reaktionen führen durch Wiederanlagerung flüchtiger Teerfragmente, die u. a. Sauerstoff und möglicherweise auch Stickstoff enthalten, zu höheren Koks ausbeuten. Auch die positive Korrelation zwischen FB im Koks und  $x_{kat}$ ,  $x_{(Na+K)}$  sowie A, deren Stärke bei höheren Temperaturen zunimmt, kann auf sekundäre Reaktionen der Flüchtigen am Koks zurückgeführt werden.

## Eigenschaften der Kokse

Für eine weitere energetische und stoffliche Verwendung der bei der Pyrolyse erzeugten Koks sind u. a. Eigenschaften wie die innere spezifische Oberfläche, das Porenvolumen (Mikro-, Makroporen) und die Porenradienverteilung interessant. Da die Entwicklung der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenvolumens aufgrund der vergleichsweise schnellen Aufheizung (ca. 90 K/min) bei Pyrolysetemperaturen oberhalb von 500 °C stattfinden, werden in Tab. 6.9 die erhaltenen Korrelationen für Pyrolysetemperaturen von 500 und 700 °C gegenübergestellt. Viele unterschiedlich stark ausgeprägte Zusammenhänge konnten für die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$  und das Mikroporenvolumen  $PV_{mikro}$  festgestellt werden. Für die weiteren Eigenschaften ist die Stärke der Korrelationen und die Anzahl der Parameter, die statistisch

signifikante Zusammenhänge aufweisen sehr unterschiedlich (s. Tab. E.20 bis E.23 im Anhang E.2).

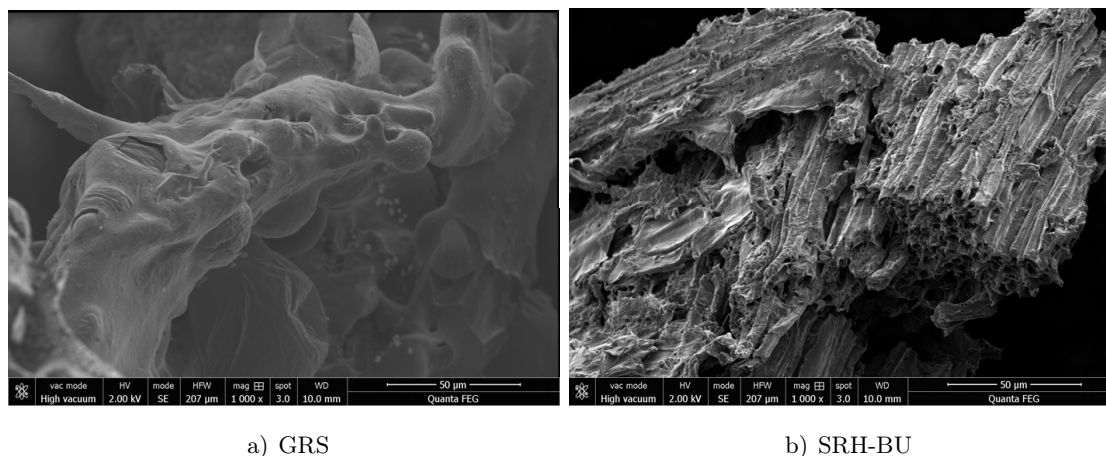
**Tab. 6.9:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und dem Mikroporenvolumen  $PV_{\text{mikro}}$ , der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  und der Reindichte  $\rho_{\text{rein}}$  der Koks bei 500 und 700 °C

$PV_{\text{mikro}}$				$S_{\text{BET}}$			
500 °C		700 °C		500 °C		700 °C	
$\alpha\text{-C}$	0,56	$\alpha\text{-C}$	0,59	$PV_{\text{mikro}}$	0,60	suLIG	0,67
		Holo-C	0,56	$PV_{\text{ges}}$	0,53	$PV_{\text{mikro}}$	0,59
		$PV_{\text{mikro}}$	0,54	$\epsilon$	0,53		
				$PV_{\text{makro}}$	0,53		
Extr	-0,70	$\rho_{\text{sch}}$	-0,65	$x_{(Na+K)}$	-0,75	$x_{(Na+K)}$	-0,89
HC**	-0,58	Rest1	-0,63	$x_{\text{kat}}$	-0,66	$x_{\text{kat}}$	-0,85
A	-0,57	A	-0,62	$x_K$	-0,62	HC**	-0,77
Rest1	-0,54	Extr	-0,60	HC**	-0,57	$x_K$	-0,77
		HC**	-0,56	$\rho_{\text{sch}}$	-0,55	Rest1	-0,76
		$x_{(Na+K)}$	-0,53	A	-0,50	A	-0,75
		$x_{Fe}$	-0,52				
		$x_{\text{kat}}$	-0,51				

Negative Einflüsse ( $r_S = -0,89$ ) auf **Oberfläche und Mikroporenvolumen** gehen insbesondere vom Gehalt an HC\*\* (HC + Rest1), den Extraktstoffen Extr und den katalytisch aktiven anorganischen Bestandteilen  $x_K$ ,  $x_{\text{kat}}$  und  $x_{(Na+K)}$  aus. Insbesondere die Hemicellulosen bilden infolge ihrer amorphen Strukturen und ihrer Funktion in den pflanzlichen Zellwänden als Gerüstsubstanz kaum Oberfläche und Mikroporenvolumen aus (vgl. KHEZAMI ET AL., 2005). Dies bestätigen neben den eigenen Untersuchungen (s. Abb. 5.22, S. 118) auch die Ergebnisse von XIN ET AL. (2013) und SHARMA ET AL. (2001). Zudem treten Erweichungserscheinungen während der Pyrolyse auf, die zu geschmolzenen, glatten Oberflächen führen (SHARMA ET AL., 2001). Dies zeigte sich auch an den bei 750 °C hergestellten Koksen aus Grünschnittroggensilage GRS, die vergleichsweise hohe Gehalte an HC\*\* und Extraktstoffen enthält (s. Abb. 6.2 a.). Der Koks aus dem cellulosereichen Sägerestholz SRH-BU besitzt hingegen eine sichtbar rauere Oberfläche mit einer von außen zugänglichen Porosität (s. Abb. 6.2 b.). Die auf der Oberfläche des GRS-Kokses erkennbaren weißen Punkte konnten anhand ihres Habitus und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie als KCl-Kristalle identifiziert werden. Von derartigen Kristallausscheidungen an den Koksoberflächen berichteten bereits SHARMA ET AL. (2001). HC\*\* und Extr weisen beide positive Korrelationen mit A,  $x_K$ ,  $x_{\text{kat}}$  und  $x_{(Na+K)}$  auf, die bei HC\*\* stärker ausgeprägt sind (HC\*\*:  $0,58 \leq r_S \leq 0,71$ ; Extr:  $0,52 \leq r_S \leq 0,60$ ). Es ist somit davon auszugehen, dass HC\*\* und Extr nur indirekte Auswirkungen auf die Ausbildung



des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche haben. Zu den Auswirkungen der Extraktstoffe bei der Pyrolyse auf die Koksseigenschaften sind keine Untersuchungen bekannt.



a) GRS

b) SRH-BU

**Abb. 6.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der bei 750 °C und Schnellaufheizung pyrolysierten Grünschnittroggensilage GRS und des Sägerestholzes, Buche SRH-BU

Cellulose bildet infolge ihrer überwiegend kristallinen Strukturen einen porösen Koks, der über hohe spezifische Oberflächen und ein ausgeprägtes Mikroporenvolumen verfügt (vgl. Abb. 5.22, S. 118; [XIN ET AL., 2013](#); [KHEZAMI ET AL., 2005](#)). Die positiven Korrelationen mit dem Gehalt an  $\alpha$ -C und Holo-C sind somit erwartungsgemäß.

Höhere Mikroporenvolumina und höhere Ligningehalte der Biomasse bewirken einen Zuwachs an spezifischer Koksoberfläche. Insbesondere der Einfluss des Lignins ( $\geq 700$  °C, s. Tab. 6.9) stellt sich konträr zu den Ergebnissen aus der Literatur dar, wonach den Ligninen niedrige spezifische Oberflächen zugeordnet werden, da sie wie die Hemicellulosen und Pektine bei der Pyrolyse zum Erweichen neigen (Vgl. [SHARMA ET AL., 2004](#)). Möglicherweise bilden nur die häufig verwendeten Alkali-Lignine aufgrund ihrer chemischen Veränderungen während des Aufschlusses und der hohen Alkaliengehalte kaum Oberfläche aus, wohingegen bei nativen Ligninen erst bei höheren Temperaturen Veränderungen des Porensystems und der Oberfläche eintreten. [XIN ET AL. \(2013\)](#) stellten bei ihren Untersuchungen zur Pyrolyse von Alkali-Lignin zwischen 550 und 850 °C eine Erhöhung der Oberfläche fest.

Die im Temperaturbereich **zwischen 500 und 750 °C** gefundenen Einflussfaktoren auf die Koksseigenschaften sind in Tab. 6.10 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass für einige Größen nicht im gesamten Temperaturbereich Korrelationen bestehen und dass bei Pyrolysetemperaturen ab 700 °C auch die Schüttdichte der Biomasse als Einflussfaktor auftritt. Steigende Schüttdichten führen demnach zur Reduktion des Gesamtporenvolumens ( $PV_{\text{makro}} \downarrow$ ,  $PV_{\text{mikro}} \downarrow$ ). Ursache könnten Rekombinationsreaktionen von Teerfragmenten im Porenvolumen und auf der Oberfläche des reaktiven Feststoffes sein, die aufgrund der Versuchsdurchführung



bei Zieltemperaturen ab 700 °C auftreten.

Die positive Korrelation zwischen der Schüttdichte der Biomasse und der Rohdichte des Kokes steht konträr zum Verhalten des Porenvolumens und ist aufgrund der gleichen Bestimmungsmethode von Rohdichte und Porenvolumen über die Quecksilberporosimetrie eher fragwürdig.

Eine Erhöhung der Rohdichte des Kokes erfolgt insbesondere bei steigenden Hemicellulosegehalten HC\*\*, da Hemicellulosen sehr makroporöse Koke bilden (vgl. Abb. 5.22, S. 118). Steigende Mikroporenanteile werden durch die Anwesenheit von Cellulose ( $\alpha$ -C, Glu) begünstigt, während dies entsprechend zur Verringerung des Makroporenanteils führt.

Die erhöhte Reindichte der Koke bei steigenden Gehalten an Holo-C\*\* sowie sinkenden Ligningehalten lässt sich durch Reduzierung der Sauerstoff- und Restflüchtigengehalte und dem damit verbundenen Anstieg des Kohlenstoffgehalts im Koks begründen.

**Tab. 6.10:** Einflussfaktoren auf die Kokeigenschaften mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation.*  $\uparrow$  ... positive Korrelation,  $\downarrow$  ... negative Korrelation.

Größe	Methode	Einflussfaktoren $\leq 600$ °C	Einflussfaktoren $\geq 700$ °C
PV <sub>ges</sub>	Spearman	–	$\rho_{sch} \downarrow$
	Pearson	HC** $\downarrow$	PV <sub>makro</sub> $\uparrow$ , PV <sub>ges</sub> $\uparrow$ , $\rho_{roh}$ $\downarrow$ , $\epsilon$ $\uparrow$
PV <sub>makro</sub>	Spearman	–	$\rho_{rein} \downarrow$
	Pearson	–	PV <sub>makro</sub> $\uparrow$ , PV <sub>ges</sub> $\uparrow$ , $\rho_{roh}$ $\downarrow$ ,
PV <sub>mikro</sub>	Spearman	$\rho_{roh} \downarrow$ , Rest1 $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\uparrow$ , Extr $\downarrow$ , Holo-C $\uparrow$ , A $\downarrow$ , HC** $\downarrow$	
	Pearson	$\alpha$ -C $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , Holo-C $\uparrow$ , HC** $\downarrow$	
		Extr $\downarrow$	–
X <sub>makro</sub>	Spearman	Glu $\downarrow$ , FB $\downarrow$	–
	Pearson	Glu $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ ( $\leq 700$ °C)	–
X <sub>mikro</sub>	Spearman	–	$x_K \downarrow$
	Pearson	Glu $\uparrow$ , $\alpha$ -C $\uparrow$ ( $\leq 700$ °C)	–
$\rho_{roh}$	Spearman	A $\uparrow$ , HC** $\uparrow$	$\rho_{sch} \uparrow$
$\rho_{rein}$	Spearman	Holo-C** $\uparrow$ ( $\leq 700$ °C)	suLIG $\downarrow$
	Pearson	Glu $\downarrow$	–
S <sub>BET</sub>	Spearman	$\rho_{roh} \downarrow$ , Rest1 $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\uparrow$ , Extr $\downarrow$ , Holo-C $\uparrow$ , A $\downarrow$ , HC** $\downarrow$	
		$\rho_{roh} \downarrow$ , PV <sub>ges</sub> $\uparrow$ , $\epsilon$ $\uparrow$ , PV <sub>makro</sub> $\uparrow$	suLIG $\uparrow$
	Pearson	$x_K \downarrow$ , HC** $\downarrow$ , Rest1 $\downarrow$	
		PV <sub>ges</sub> $\uparrow$ , PV <sub>makro</sub> $\uparrow$ , $\rho_{roh}$ $\uparrow$	suLIG $\uparrow$

## Elementarzusammensetzung der Teere/Öle

Die Qualität der gebildeten Teere/Öle stellt eine wichtige Grundlage für deren weitere Verwertung dar. Die Elementarzusammensetzung und die darüber berechenbaren Atomverhältnisse für O/C und H/C liefern zwar keine genauen Informationen zur stofflichen Zusammensetzung, können jedoch einige Hinweise darauf geben (vgl. Abschnitt 5.4). Auch die Kenntnis der Gehalte an Heteroatomen wie Stickstoff und Sauerstoff ist für die stoffliche oder energetische Verwertung wichtig.

Tab. 6.11 zeigt die bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C ermittelten Einflussgrößen und Koeffizienten  $r_S$  für die Rangkorrelationsmethode. Da die Teer/Öl-Bildung bis 500 °C abgeschlossen ist, stellen die zugrundeliegenden Elementarzusammensetzungen repräsentative Werte für Teere/Öle aus der Festbettpyrolyse dar. Der Schwefelgehalt im Teer bleibt unberücksichtigt.

Es ergibt sich eine Vielzahl an Einflussfaktoren für beide Korrelationsmethoden, wobei die Koeffizienten zwischen 0,50 und 0,98 liegen und somit von sehr schwachen bis zu sehr starken Zusammenhängen reichen. Insbesondere mit dem O/C-Atomverhältnis, dem Sauerstoff- und dem Stickstoffgehalt bestehen viele Korrelationen. Hinsichtlich des **Stickstoffgehaltes** im Teer/Öl treten im Wesentlichen die gleichen Zusammenhänge wie beim Stickstoffgehalt im Koks auf. Die Koeffizienten  $r_S$  sind für HC\*\*, Rest1 und Extr bei Teer/Öl etwas niedriger, während die Korrelationen mit den anorganischen Bestandteilen stärker ausgeprägt sind. Die Zusammenhänge wurden bereits hinreichend erklärt.

Hohe Gehalte an  $\alpha$ -C, Holo-C und Glu führen zu Teeren/Ölen mit höheren **O/C-Atomverhältnissen** sowie niedrigen Wasserstoff- und Stickstoffgehalten. Die Ursache für die Begünstigung des O/C-Verhältnisses (O  $\uparrow$ ) im Teer/Öl durch höhere Gehalte an Cellulose ( $\alpha$ -C, Glu) liegt in der Bildung der sauerstoffhaltigen Hauptabbauprodukte wie Levoglucosan (LG) und Hydroxyacetaldehyd (HAA) bei der Cellulosezersetzung (vgl. [PATWARDHAN ET AL., 2009](#)). Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Verringerung des Sauerstoffgehaltes bei steigenden Anteilen an katalytisch aktiven Komponenten, die sich zudem positiv auf das H/C-Verhältnis (H  $\uparrow$ ) der Teere/Öle auswirkt.

Bei der Cellulosezersetzung führt die Anwesenheit verschiedener Metalle zu einer verringerten Teer/Öl-Bildung, insbesondere von LG, was zur Reduzierung des O/C-Verhältnisses im Teer/Öl führt. Über konkurrierende Reaktionen, die z. B. durch K begünstigt werden, bilden sich zwar ebenfalls sauerstoffhaltige Spaltprodukte wie HAA oder Essigsäure, jedoch wird auch Sauerstoff als CO<sub>2</sub> frei ([PATWARDHAN ET AL., 2010](#)). Dies bestätigen die bereits beschriebenen Korrelationen mit der CO<sub>2</sub>-Ausbeute. Die Bildung niedermolekularer Verbindungen trägt zudem zur Erhöhung des H/C-Atomverhältnisses (H  $\uparrow$ ) im Teer/Öl bei.

Die Reduzierung des O/C-Verhältnisses im Teer/Öl (O  $\downarrow$ , C  $\uparrow$ ) bei erhöhten Extraktstoff-

**Tab. 6.11:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation rohstofflicher Parameter mit der Elementarzusammensetzung der Teere/Öle bei 500 °C

	O/C (O)		H/C		C		H		N
$\alpha$ -C	0,68 (0,70)	$x_{kat}$	0,72	$x_{Fe}$	0,65	$x_{kat}$	0,78	N	0,97
Holo-C	0,63 (0,66)	$x_{(Na+K)}$	0,66	Extr	0,54	A	0,73	$x_{(Mg+Ca)}$	0,78
Glu	0,57 (0,55)	A	0,65			$x_{(Na+K)}$	0,73	Rest1	0,77
O/C	0,55 (0,56)	Rest1	0,65			Rest1	0,70	Extr	0,73
		HC**	0,62			HC**	0,65	HC**	0,71
		$x_K$	0,55			$x_K$	0,62	$x_K$	0,65
						Extr	0,50	$x_{Fe}$	0,64
								$x_{kat}$	0,52
								A	0,50
A	-0,72 (-0,76)	$\alpha$ -C	-0,50	$\alpha$ -C	-0,65	$\alpha$ -C	-0,62	$\alpha$ -C	-0,68
$x_{kat}$	-0,72 (-0,75)			Holo-C	-0,59	Holo-C	-0,57	Holo-C	-0,62
$x_{(Na+K)}$	-0,63 (-0,66)			Glu	-0,58	$x_{90}$	-0,56	PV <sub>mikro</sub>	-0,58
Rest1	-0,60 (-0,66)					PV <sub>mikro</sub>	-0,52	$x_{90}$	-0,57
Extr	-0,59 (-0,62)							$\epsilon$	-0,52
$x_{Fe}$	-0,59 (-0,61)							Glu	-0,52
$x_K$	-0,54 (-0,56)							PV <sub>ges</sub>	-0,51
$x_{(Mg+Ca)}$	-0,50 (-0,54)							PV <sub>makro</sub>	-0,50
HC**	- (-0,53)								

gehalten (Ethanol-Extraktion) ist auf deren Beschaffenheit aus verstärkt aliphatischen und weniger sauerstoffhaltigen Verbindungen zurückzuführen.

Hohe Gehalte an Rest1 und HC\*\* führen zu einem höheren H/C- ( $H \uparrow$ ) und einem geringeren O/C-Atomverhältnis ( $O \downarrow$ ) und weisen somit eine konträre Wirkung verglichen mit  $\alpha$ -C, Holo-C und Glu auf. Es wird vermutet, dass in Rest1 und somit auch in HC\*\* größere Anteile an wasserstoffreicheren und sauerstoffärmeren Verbindungen vorliegen (u. a. Proteine), die die Veränderungen der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bewirken.

Eine Zunahme des Eisengehaltes in den Einsatzstoffen bewirkt im Teer/Öl eine Erhöhung des Kohlenstoff- und eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes ( $O/C \downarrow$ ). In den Untersuchungen von [BRU ET AL. \(2007\)](#) führte die Imprägnierung von Eichenholz mit Eisennitrat zur Abnahme leichter sauerstoffhaltiger Produkte (Säuren, Alkohole, Aldehyde) im Teer/Öl, wobei gleichzeitig die Bildung von ein- und zweikernigen Aromaten begünstigt wurde. Bei [CHEN ET AL. \(2008\)](#) bildeten sich Furfural und 4-Methylguaiaicol als Hauptprodukte bei der Pyrolyse von Kiefernholz mit  $Fe_2(SO_4)_3$ . Die von [BRU ET AL. \(2007\)](#) beschriebene Beeinflussung der Gasausbeuten ( $CO \downarrow$ ,  $CO_2 \uparrow$ ) bei der Zugabe von Eisen konnte durch entsprechende Korrelationen in dieser Arbeit ebenfalls bestätigt werden.

Die bei 500 °C erhaltenen Zusammenhänge sind weitestgehend im gesamten Temperaturbereich **zwischen 400 und 700 °C** vorhanden (s. Tab. 6.12). Die Korrelationskoeffizienten für die verschiedenen Pyrolysetemperaturen sind in Tab. E.24 bis E.28 im Anhang E.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die stärksten Korrelationen bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C auftreten. Zudem nimmt die Anzahl der Rohstoffparameter, welche Korrelationen mit der Teer/Öl-Zusammensetzung aufweisen, mit steigender Temperatur zu.

**Tab. 6.12:** Einflussfaktoren auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation.  $\uparrow$  ... positive Korrelation,  $\downarrow$  ... negative Korrelation.*

Größe	Methode	Einflussfaktoren
O/C	Spearman	$x_{kat} \downarrow$ , $\alpha\text{-C} \uparrow$ , $A \downarrow$ , $x_{(Na+K)} \downarrow$ , Holo-C $\uparrow$ , Extr $\downarrow$ , Rest1 $\downarrow$ , $x_{Fe} \downarrow$ , $x_K \downarrow$ , $x_{(Mg+Ca)} \downarrow$ , Glu $\uparrow$ , O/C $\uparrow$ , HC** $\downarrow$
	Pearson	$\alpha\text{-C} \uparrow$ , Holo-C $\uparrow$ , Extr $\downarrow$ , Glu $\uparrow$ , $\rho_{sch} \downarrow$ , Rest1 $\downarrow$ , HC** $\downarrow$
H/C	Spearman	ab 500 °C: $x_{kat} \uparrow$ , $x_{(Na+K)} \uparrow$ , $A \uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , HC** $\uparrow$ , $x_K \uparrow$
	Pearson	ab 500 °C: Rest1 $\uparrow$ , HC** $\uparrow$
C	Spearman	$\alpha\text{-C} \downarrow$ , $A \uparrow$ , $x_{Fe} \uparrow$ , Holo-C $\downarrow$ , O/C $\downarrow$ , Extr $\uparrow$ , $x_{kat} \uparrow$ , Glu $\downarrow$
	Pearson	$\alpha\text{-C} \downarrow$ , Holo-C $\downarrow$ , Glu $\downarrow$ , Holo-C** $\downarrow$ , Extr $\uparrow$ , $\rho_{sch} \uparrow$ , suLIG $\uparrow$
H	Spearman	$x_{(Na+K)} \uparrow$ , $x_{kat} \uparrow$ , $A \uparrow$ , $x_K \uparrow$ , HC** $\uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , $\alpha\text{-C} \downarrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $x_{90} \downarrow$ , PV <sub>mikro</sub> $\downarrow$ , Extr $\uparrow$ , $x_{Fe} \uparrow$
	Pearson	ab 500 °C: Rest1 $\uparrow$ , $\alpha\text{-C} \downarrow$ , Holo-C $\downarrow$ , HC** $\uparrow$ , Extr $\uparrow$ , $x_{90} \downarrow$
N	Spearman	$N \uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , $x_{(Mg+Ca)} \uparrow$ , Extr $\uparrow$ , HC** $\uparrow$ , $\alpha\text{-C} \downarrow$ , $x_K \uparrow$ , $x_{Fe} \uparrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $x_{kat} \uparrow$ , PV <sub>mikro</sub> $\downarrow$ , $x_{90} \downarrow$ , $A \uparrow$ , $\epsilon \downarrow$ , Glu $\downarrow$ , PV <sub>ges</sub> , $\rho_{sch}$
	Pearson	$x_K \uparrow$ , Extr $\uparrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $\rho_{roh} \uparrow$ , $\epsilon \downarrow$ , $\rho_{sch} \uparrow$ , Rest1 $\uparrow$ , $\alpha\text{-C} \downarrow$ , HC** $\uparrow$ , Glu $\downarrow$
O	Spearman	$\alpha\text{-C} \uparrow$ , $x_{kat} \downarrow$ , $A \downarrow$ , $x_{(Na+K)} \downarrow$ , Rest1 $\downarrow$ , Holo-C $\uparrow$ , Extr $\downarrow$ , $x_{Fe} \downarrow$ , $x_K \downarrow$ , $x_{(Mg+Ca)} \downarrow$ , O/C $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ , HC** $\downarrow$
	Pearson	Holo-C $\uparrow$ , $\alpha\text{-C} \uparrow$ , Extr $\downarrow$ , Glu $\uparrow$ , $\rho_{sch} \downarrow$ , Rest1 $\downarrow$

Die Elementarzusammensetzung der gebildeten Teere/Öle hängt wesentlich von der Cellulose ( $\alpha\text{-C}$ , Holo-C, Glu), den nicht strukturbildenden Anteilen (Rest1, HC\*\*, Extr) und den anorganischen Bestandteilen wie K, Na, Ca, Mg und Fe ab, die teilweise voneinander verschiedene Wirkungen aufweisen. Dass von den strukturbildenden Stoffgruppen nur die Cellulose Einflüsse auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung besitzt, liegt am deutlich höheren Beitrag, den dieses Biopolymer zur Teer/Öl-Ausbeute leistet (vgl. Abb. 5.20). Ab etwa 600 °C kommen schwache Korrelationen mit physikalischen Rohstoffparametern ( $\rho_{sch}$ ,  $\rho_{roh}$ , PV<sub>mikro</sub>,  $x_{90}$ ) hinzu, die auf Einflüsse von intra- und interpartikulären sekundären Reaktionen hindeuten.

### Produktheizwerte und Energiebilanz

Die Heizwerte der Pyrolyseprodukte spielen insbesondere für deren energetische Verwertung und für die Berechnung des Prozesswärmebedarfs eine Rolle. Sie werden maßgeblich von ihrer Zusammensetzung bestimmt, weshalb zu erwarten ist, dass sich ähnliche Einflussfaktoren wie auf die jeweilige Produktzusammensetzung ergeben. Dies zeigt sich beispielsweise für den **Teer/Öl-Heizwert** (s. Tab. 6.13). Insbesondere hohe Eisen- aber auch Extraktstoffanteile in der Biomasse führen aufgrund der Steigerung der Kohlenstoffgehalte zu höheren Teer/Öl-Heizwerten, während bei hohe Cellulosegehalten (Glu,  $\alpha$ -C, Holo-C) der Sauerstoffgehalt zunimmt und somit geringere Heizwerte bewirkt. Auch  $x_{(Mg+Ca)}$  und Rest1 zeigen eine positive Korrelation mit dem Teer/Öl-Heizwert, da beide Variablen das O/C-Atomverhältnis ( $O \downarrow$ ) im Teer/Öl verringern und Rest1 zudem den Wasserstoffgehalt erhöht.

**Tab. 6.13:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten (in kJ/kg waf) sowie der Einbindung chemischer Energie in den Produkten (in %) bei 500 °C

$H_{U,Koks}$		$H_{U,T/Ö}$		$H_{U,Gas}$		$Q_{Koks}$		$Q_{T/Ö}$		$Q_{Gas}$	
Holo-C**	0,70	$x_{Fe}$	0,74	--		suLIG	0,71	FB	0,69	HC	0,50
H/C	0,67	$x_{(Mg+Ca)}$	0,59			H <sub>U</sub>	0,50	H/C	0,60		
Glu	0,65	Extr	0,58					Glu	0,55		
X <sub>makro</sub>	0,54	Rest1	0,54					Holo-C**	0,50		
<hr/>											
suLIG	-0,56	$\alpha$ -C	-0,67	Rest1	-0,60	FB	-0,80	suLIG	-0,54	Rest1	-0,52
		Holo-C	-0,61	HC**	-0,57	H/C	-0,74	$x_{kat}$	-0,50		
		Glu	-0,55	$x_K$	-0,57	Holo-C**	-0,62				
						Glu	-0,52				

Auch für den **Koksheizwert** lassen sich ähnliche Einflussgrößen wie auf die Koks zusammensetzung feststellen. Er wird durch steigende Gehalte an Holo-C\*\* und Glu, höhere H/C-Atomverhältnisse sowie niedrige Ligningehalte erhöht, da die Freisetzung flüchtiger Verbindungen aus Cellulose und Hemicellulose bis 500 °C weitestgehend abgeschlossen ist und sich ein Koks mit geringem Sauerstoffgehalt gebildet hat. Der positive Einfluss des Makroporenanteils ist möglicherweise auf eine Verringerung von sekundären Reaktionen der flüchtigen Teerfragmente mit dem Feststoff zurückzuführen, die sonst eine Ablagerung sauerstoffhaltiger Komponenten am Koks bewirken und somit zur Heizwertminderung beitragen.

Die schwachen negativen Korrelationen zwischen **Gasheizwert** und Rest1, HC\*\* bzw.  $x_K$  lassen sich durch deren Einfluss auf die Bildung verschiedener Gaskomponenten erklären. Alle drei Rohstoffparameter begünstigen die Freisetzung von CO<sub>2</sub>. Bei Rest1 und HC\*\* kommt die Verringerung von CH<sub>4</sub> als heizwertreicher Komponente hinzu.

Tab. 6.13 zeigt neben den Korrelationen mit dem Heizwert auch die Einflussfaktoren auf die in den Produkten eingebundene **chemische Energie**  $Q_P$ , welche nach Gl. (3.10, S. 70) berechnet

wird. Hier fließen neben den Faktoren für den Heizwert auch die der Ausbeute ein, was bei  $Q_{Koks}$  zu identischen Einflussgrößen führt, die jedoch die umgekehrte Auswirkung besitzen (vgl. Tab. 6.2). Für  $Q_{T/\ddot{O}}$  ergibt sich eine Mischung aus Einflussgrößen auf die Teer/Öl-Ausbeute und die Elementarzusammensetzung. Der positive Einfluss von FB, H/C, Glu und Holo-C\*\* auf eine höhere Energieeinbindung im Teer/Öl ergibt sich daraus, dass insbesondere die Cellulose einen großen Beitrag zur Teer/Öl-Ausbeute leistet. Bei  $Q_P$  dominieren somit die Rohstoffparameter, welche den größten Einfluss auf die jeweilige Produktausbeute besitzen.

Tab. 6.14 gibt einen Überblick zu rohstofflichen Parametern, die **zwischen 400 und 700 °C** statistisch signifikante Korrelationen aufweisen. Die Korrelationskoeffizienten für beide Methoden im gesamten Temperaturbereich sind Tab. E.29 bis E.32 im Anhang E.2 zu entnehmen.

**Tab. 6.14:** Einflussfaktoren auf Produktheizwerte und Energieeinbindung mit  $r_S$  bzw.  $\rho \geq |0,5|$ , die im gesamten Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C auftreten. *Geordnet nach abnehmender Stärke der Korrelation.*  $\uparrow \dots$  positive Korrelation,  $\downarrow \dots$  negative Korrelation.

Größe <sup>a</sup>	Methode	Einflussfaktoren
$H_{U,Koks}$	Spearman	H/C $\uparrow$ ( $\leq 600$ °C), Holo-C** $\uparrow$ ( $\leq 600$ °C), Glu $\uparrow$ , suLIG $\downarrow$ ( $\leq 600$ °C)
	Pearson	suLIG $\downarrow$ ( $\leq 600$ °C), Holo-C** $\uparrow$ , Glu $\uparrow$
$H_{U,T/\ddot{O}}$	Spearman	$\geq 500$ °C: $x_{Fe}$ $\uparrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ , Glu $\downarrow$ , $x_{(Mg+Ca)}$ $\uparrow$ , Holo-C $\downarrow$
	Pearson	Holo-C $\downarrow$ ( $\geq 500$ °C), $\alpha$ -C $\downarrow$ , Glu $\downarrow$ ( $\geq 500$ °C), Holo-C** $\downarrow$ ( $\geq 500$ °C)
$H_{U,Gas}$	Spearman	Rest1 $\downarrow$ ( $\leq 600$ °C)
$Q_{Koks}$	Spearman	FB $\downarrow$ , H/C $\downarrow$ ( $\geq 500$ °C), suLIG $\uparrow$ , Holo-C** $\downarrow$ , Glu $\downarrow$
	Pearson	Holo-C** $\downarrow$ , suLIG $\uparrow$ , Glu $\downarrow$ , $\alpha$ -C $\downarrow$ , Holo-C $\downarrow$ , $\rho_{sch}$ $\uparrow$
$Q_{T/\ddot{O}}$	Spearman	FB $\uparrow$ , Glu $\uparrow$ ( $\geq 500$ °C), $x_{kat}$ $\downarrow$
	Pearson	Glu $\uparrow$ , suLIG $\downarrow$ ( $\geq 500$ °C), Holo-C** $\uparrow$

<sup>a</sup> für  $Q_{Gas}$  existieren keine rohstofflichen Parameter, die im gesamten Temperaturbereich Korrelationen aufweisen, bei 300 und 400 °C existieren Korrelationen mit O/C und HC\* nach Spearman

Bei  $H_{U,Koks}$  und  $H_{U,T/\ddot{O}}$  ergeben sich bei 600 °C die ausgeprägtesten Korrelationen  $r_S \leq |0,77|$  bzw.  $r_S \leq |0,73|$  mit der größten Anzahl an Variablen. Für 300 und 700 bestehen hingegen kaum Korrelationen (s. Tab. E.29 im Anhang E.1). Viele Zusammenhänge ergeben sich somit in der Hauptphase der pyrolytischen Zersetzung. Für  $Q_{Koks}$  und  $Q_{T/\ddot{O}}$  liegen die Koeffizienten zwischen  $|0,50| \leq r_S \leq |0,80|$  bzw. zwischen  $|0,50| \leq r_S \leq |0,69|$ . Sie bleiben bei steigenden Pyrolysetemperaturen in ähnlichen Größenordnungen (s. Tab. E.30 im Anhang E.2).

Die **Differenz der chemisch gebundenen Energien**  $\Delta_R H_{Pyro}$  (nach Gl. 3.8) ergab die stärksten Korrelationen und die höchste Anzahl an Einflussgrößen bei 300 bzw. 700 °C ( $r_S \leq -0,7$ ) sowie keine Zusammenhänge bei 500 °C (s. Tab. E.30 im Anhang E.2). Es treten fast ausschließlich negative Korrelationen, u. a. mit  $x_{kat}$  und  $x_{(Na+K)}$ , auf. Je höher die Gehalte

dieser Elemente sind, desto geringer ist  $\Delta_R H_{Pyro}$ , woraus sich eine zunehmende Exothermie der Reaktionen ergibt. Endotherme Reaktionen sind bei der Pyrolyse auf die Verdampfung der primär gebildeten Teerfragmente zurückzuführen (MILOSAVLJEVIC ET AL., 1996), während die Koksbildung als exothermer Prozess angesehen wird (MILOSAVLJEVIC ET AL., 1996; MOK & ANTAL JR, 1983). Eine Begünstigung der Koksbildung durch anorganische Bestandteile, insbesondere Na und K, wird in der Literatur häufig beschrieben (u. a. in DI BLASI ET AL., 2009; NIK-AZAR ET AL., 1997; GROOT & SHAFIZADEH, 1984).

Einflussgrößen wie  $\alpha$ -C oder Glu spielen hingegen keine Rolle, obwohl die Cellulosezersetzung bei Abwesenheit von Massetransportlimitierungen als stark endotherm gilt (YANG ET AL., 2007; MILOSAVLJEVIC ET AL., 1996). Auch der HC-Gehalt zeigt bei 300 °C keine Korrelationen, obwohl die pyrolytische Zersetzung der Hemicellulosen exotherm (vgl. YANG ET AL., 2007) und in diesem Temperaturbereich verläuft.

Das Auftreten ausgeprägter Korrelationen bei lediglich 300 und 700 °C hat seine Ursache vermutlich in der Überlagerung von endothermen Reaktionen (Teerbildung) im mittleren Temperaturbereich. Nach Abschluss der Teerfreisetzung bis 500 °C finden bei höheren Temperaturen wieder verstärkt exotherme Reaktionen am Feststoff statt.

### 6.1.3 Schlussfolgerungen zur Korrelation

Die Ergebnisse der Korrelationen zeigen, dass für die untersuchten Einsatzstoffe im Temperaturbereich zwischen 300 und 700 °C statistische Zusammenhänge zwischen Produktausbeuten und -eigenschaften bei der Pyrolyse mit dem ganzen Spektrum der betrachteten Rohstoffparameter (brennstofftechnisch, physikalisch, chemisch-strukturell) bestehen. Diese Zusammenhänge sind i. d. R. mechanistisch erklärbar und bestätigen weitestgehend die aus der Literatur bekannten Trends.

Die Haupteinflussgrößen stellen neben der Stoffgruppenzusammensetzung die Gehalte an anorganischen Komponenten, insbesondere  $x_K$ ,  $x_{(Na+K)}$  und  $x_{kat}$ , dar. Bei den Produktzusammensetzungen spielen zudem der Flüchtigengehalt und das O/C-Atomverhältnis der Einsatzstoffe eine Rolle. Auch physikalische Parameter wie die Schütt- und Rohdichte sowie die Partikelgröße zeigen bei verschiedenen Produktmerkmalen Korrelationen, die auf Einflüsse durch Wärme- und Stofftransport in den Partikeln bzw. in der Schüttung hindeuten.

Mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes im Koks und Teer/Öl, der eine sehr starke Korrelation mit dem Stickstoffgehalt im Einsatzstoff aufweist ( $r_S = 0,96$  bzw.  $0,97$ ), liegen die maximalen Korrelationskoeffizienten für die betrachteten Kenngrößen des Pyrolyseverhaltens zwischen  $|0,51|$  und  $|0,94|$ . Die schwächsten Korrelationen ( $r_{S,max} < 0,7$ ) zeigen sich für die Gasausbeute, den Gasheizwert, die Energieeinbindung im Gas und im Teer/Öl, die Ausbeuten der gasför-



migen Kohlenwasserstoffe und die Koks zusammensetzung. Eine gute empirische Beschreibung mittels geeigneter Regressionsgleichungen wird für diese Größen nicht erwartet.

Die stärksten Einflussfaktoren werden im folgenden Abschnitt zur Ermittlung geeigneter Gebrauchsgleichungen für die Berechnung von Ausbeuten und Produkteigenschaften herangezogen. Die Anzahl der Einflussgrößen konnte durch die Korrelation in Abhängigkeit von der Temperatur von ursprünglich 34 Rohstoffparametern deutlich reduziert werden. Eine weitere Reduktion erfolgt bei der Modellbildung. Schwierig gestaltet sich hingegen die Zielstellung Gebrauchsgleichungen für mehrere Kenngrößen des Pyrolyseverhaltens zu entwickeln, die auf wenigen und mit geringem Aufwand bestimmbar Rohstoffparametern beruhen.

## 6.2 Regressionsanalyse und Multiple Regression zur Beschreibung des Pyrolyseverhaltens

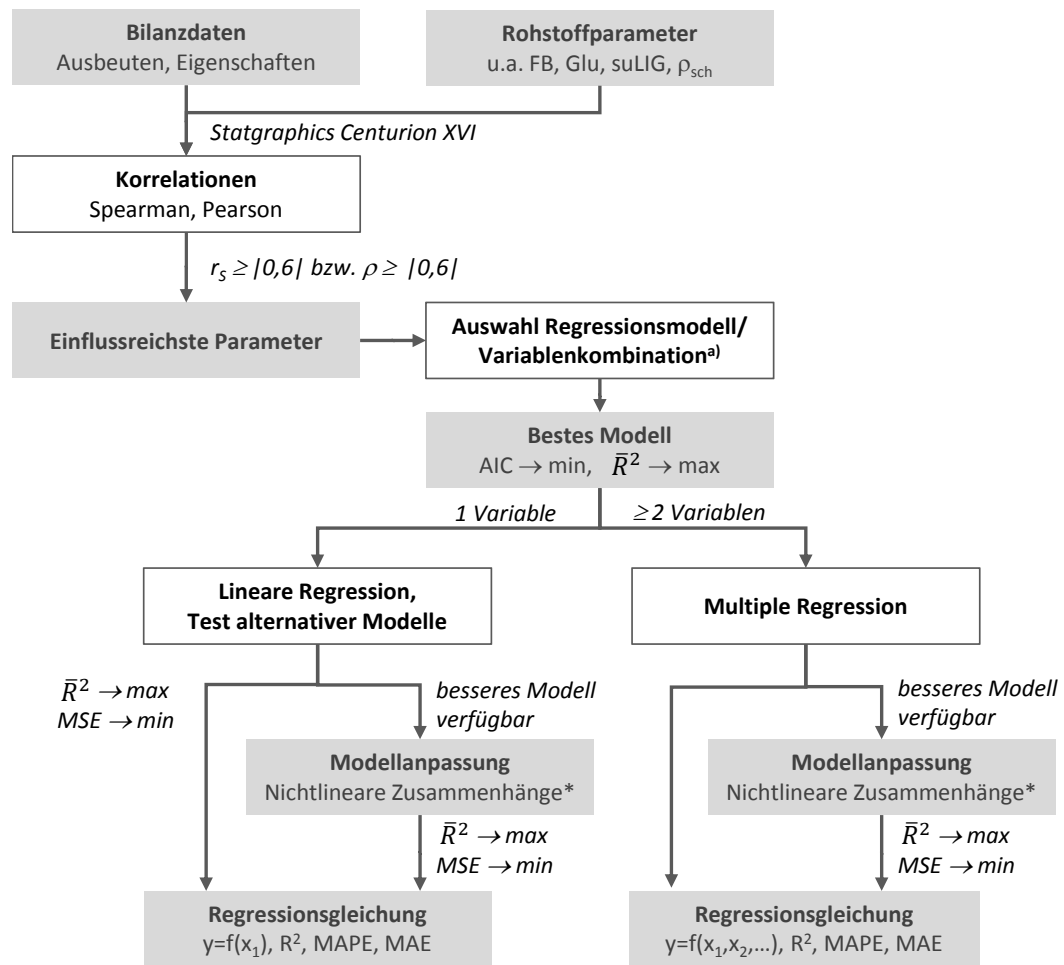
Die in Abschnitt 6.1.1 identifizierten Rohstoffparameter mit dem größten Einfluss (soweit vorhanden:  $r_s$ ,  $\rho \geq 0,6$ ) auf die jeweilige Produktausbeute bzw. -eigenschaft wurden im nächsten Schritt zur Auswahl geeigneter Regressionsgleichungen herangezogen. Die Vorgehensweise ist in Abb. 6.3 dargestellt. Für die Bewertung der Modellgüte wurde neben dem Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) bzw. dem korrigierten Bestimmtheitsmaß ( $\bar{R}^2$ ), die mittlere quadratische Abweichung (MSE) und das Akaike-Informationskriterium (AIC) herangezogen. Ziel war es, Gleichungen zur Beschreibung der jeweiligen Größe mit einer möglichst geringen Anzahl an unabhängigen Variablen (niedriges AIC) und einem geringen mittleren Modellfehler bzw. einem hohen Regressionskoeffizienten zu entwickeln. Für die Ergebnisdarstellung werden die best-Fit-Modelle bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C mit den experimentellen Werten verglichen und gegebenenfalls weitere geeignete Modell in die Betrachtungen einbezogen sowie hinsichtlich der Regressionsgüte diskutiert.

Die Modellauswahl und die anschließende Regressionsanalyse erfolgte unter Verwendung der Software **statgraphics®** centurion XVI. Für die Anpassung der Regressionsmodelle an die experimentellen Daten wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate genutzt. Zum Auffinden geeigneter Modelle wurde neben dem Aufstellen aller möglichen Modelle durch Variablenkombination und deren Bewertung über die verschiedenen Gütekriterien zusätzlich die Methode der schrittweisen Regression mit Rückwärtsauswahl herangezogen.

### 6.2.1 Modellvergleich am Beispiel der Koks ausbeute bei 500 °C

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Vorgehensweise wird anhand der Koks ausbeute bei 500 °C skizziert. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich verschiedener möglicher Modelle hinsichtlich der Modellgüte und des Bestimmungsaufwandes für die rohstofflichen Faktoren.





**Abb. 6.3:** Vorgehensweise bei der Identifizierung geeigneter Regressionsmodelle zur mathematischen Beschreibung von Produktausbeuten und -eigenschaften. <sup>a)</sup> zusätzlich: schrittweise Regression mit Rückwärtsauswahl. \*Anpassung durch Variablentransformation

Für die **Auswahl des Regressionsmodells** werden die in Tab. 6.2 und Tab. 6.3 im Abschnitt 6.1.1 (ab. S. 134) gezeigten Parameter verwendet, woraus unter Berücksichtigung von  $r_s$  bzw.  $\rho \geq 0,6$  die in Tab. 6.15 aufgeführten Variablen resultieren. Der Großbuchstabe steht für die jeweilige Kennung der Variablen im Regressionsmodell.

Es ergab sich somit ein multiples Regressionsmodell nach Gl. (6.1).

$$A_{Koks}^{500^{\circ}\text{C}} = x_0 + x_1 \cdot A + x_2 \cdot B + x_3 \cdot C + x_4 \cdot D + x_5 \cdot E + x_6 \cdot F + x_7 \cdot G + x_8 \cdot H + x_9 \cdot I \quad (6.1)$$

Für die zehn Koeffizienten  $x_i$  (neun Variablen) ergeben sich 512 Regressionsmodelle unterschiedlicher Variablenkombinationen, welche über verschiedene Gütekriterien miteinander verglichen wurden. Die Regression erfolgte auf Grundlage von 19 vollständigen Datensätzen.

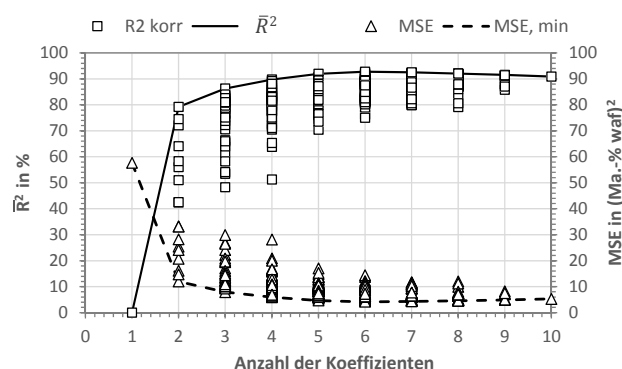
Abb. 6.4 zeigt die mittlere quadratische Abweichung MSE und das korrigierte Bestimmtheitsmaß  $\bar{R}^2$  in Abhängigkeit von der Koeffizientenzahl des Modells. Die Linien verbinden

**Tab. 6.15:** Rohstoffparameter für die Auswahl des multiplen Regressionsmodells zur Beschreibung der Koksausbeute bei 500 °C

Variablenkennung	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Variable	FB <sup>a</sup>	O/C	H/C	suLIG <sup>a</sup>	Holo-C <sup>**a</sup>	Glu <sup>a</sup>	$\rho_{sch}$ <sup>b</sup>	Holo-C <sup>a</sup>	$\alpha$ -C <sup>a</sup>

<sup>a</sup> in Ma.-% (waf); <sup>b</sup> in kg/m<sup>3</sup> (wf)

das jeweils beste Modell, d.h.  $\bar{R}^2 \rightarrow \max$  bzw.  $MSE \rightarrow \min$ , für eine bestimmte Koeffizientenanzahl. Es zeigt sich, dass bei Modellen mit einer Variable (zwei Koeffizienten) nur ein maximales korrigiertes Bestimmtheitsmaß von 79,2 % erreicht werden kann. Dieses Modell beschreibt die Koksausbeute als Funktion des Holo-C<sup>\*\*</sup>-Gehaltes. Das maximale  $\bar{R}^2$  und gleichzeitig die minimale MSE und das minimale Akaike-Informationskriterium AIC ergibt sich für die Variablenkombination AFGHI (FB, Glu,  $\rho_{sch}$ , Holo-C,  $\alpha$ -C), d. h. ein Modell mit sechs Koeffizienten. Die Variablenkombinationen mit der höchsten Modellgüte (AIC, MSE,  $\bar{R}^2$ ,  $R^2$ ) sind in Tab. 6.16 zusammengestellt.



**Abb. 6.4:** Korrigiertes Bestimmtheitsmaß  $\bar{R}^2$  und mittlerer quadratischer Fehler  $MSE$  in Abhängigkeit von der Koeffizientenanzahl des Regressionsmodells für die Koksausbeute bei 500 °C

Die vier Modelle mit dem **geringsten AIC** weisen hohe Bestimmtheitsmaße (93,7–94,7 %) und geringe MSE (4,2–4,6 (Ma.-% waf)<sup>2</sup>) auf. In diesem Fall existiert ein weiteres Modell mit minimalem AIC, welches eine etwas höhere MSE aufweist und aus vier Variablen (FB, Glu, Holo-C,  $\alpha$ -C) besteht. Diese Variablenkombination ergibt sich ebenfalls, wenn die in Tab. 6.15 angegebenen Variablen über die Methode der schrittweisen Regression mit Rückwärtsauswahl in ein Modell überführt werden. Das höchste Bestimmtheitsmaß von 95,3 % zeigt das Modell, welches alle Variablen berücksichtigt, und somit ein schlechteres AIC aufweist.  $R^2$  liegt bei dieser Variablenkombination nur 0,7 %-Punkte höher als bei den Modellen mit dem geringsten AIC (AFGHI und AFHI).

Für die **Nutzbarkeit** der Gebrauchsgleichungen ist neben der Modellgüte auch der Aufwand

für die Bestimmungsmethodik der eingehenden Rohstoffparameter von Interesse. Günstig sind folglich wenige und standardisierte Bestimmungsmethoden. Parameter aus der Stoffgruppenzusammensetzung führen zwar zu hohen Modellgüten, der Aufwand für die nasschemische Bestimmung ist jedoch vergleichsweise hoch (vgl. Anhang B.2). Die Verwendung einfacher, standardisierter Größen wie z. B. dem Flüchtigengehalt oder den aus der Elementaranalyse berechenbaren Atomverhältnissen für O/C und H/C stellen somit günstigere Alternativen dar. Derartige Modelle wurden, soweit ausreichende Regressionsgüten erreichbar waren, in die folgenden Betrachtungen einbezogen.

**Tab. 6.16:** Rangfolge der Modelle für  $A_{\text{Koks}}$  (500 °C) mit den besten Gütekriterien (AIC, MSE,  $\bar{R}^2$ ,  $R^2$ ). Auswahl, sortiert nach aufsteigendem AIC

	AIC	MSE in (Ma.-% waf) <sup>2</sup>	$R^2$ in %	$\bar{R}^2$ in %	Variablen s. Tab. 6.15	Anzahl $x_i$	Bemerkungen
1.	2,06	4,17	94,77	92,76	AFGHI	6	min. AIC, min. MSE, max. $\bar{R}^2$
2.	2,06	4,64	93,74	91,95	AFHI <sup>a</sup>	5	min. AIC
3.	2,12	4,44	94,43	92,29	AEFHI	6	
4.	2,17	4,64	94,18	91,94	ADFHI	6	
5.	2,20	5,90	91,47	89,76	AEG	4	höchste Güte für 3 Variablen
6.	2,20	4,31	95,02	92,53	AEFGHI	7	
7.	2,20	5,35	92,79	90,72	ADFG	5	
...							
24.	2,38	7,90	87,81	86,29	EG	3	höchste Güte für 2 Variablen
...							
36.	2,69	11,98	80,37	79,22	E	2	höchste Güte für 1 Variable
37.	2,72	5,28	95,42	90,84	ABCDEFGHI	10	max. $R^2$
38.	2,90	14,71	75,89	74,47	F	2	
39.	2,99	16,08	73,66	72,11	D	2	
40.	3,24	20,71	66,06	64,06	B	2	

<sup>a</sup> Modell nach schrittweiser Regression mit Rückwärtsauswahl

Die Koeffizienten nach Gl. (6.1) sind für die **best-Fit-Modelle** (AIC, MSE = min;  $\bar{R}^2$  = max) sowie für das beste Modell mit drei, zwei und einer Variablen in Tab. 6.17 angegeben. Die Angaben werden durch zwei nichtlineare Ein-Variablen-Modelle mit suLIG und FB ergänzt. Tab. 6.17 enthält zudem die mittleren absoluten Fehler MAE, die mittleren absoluten prozentualen Fehler (MAPE) und das maximale Residuum  $\hat{\epsilon}_{\text{max}}$  des jeweiligen Modells, einschließlich der Biomasse, bei der diese Abweichung auftritt.

Erwartungsgemäß weisen die Modelle mit hohem  $R^2$  (> 90 %) auch niedrige mittlere absolute Fehler im Bereich von < 1,5 Ma.-% (waf) auf. Diese liegen somit im Bereich der einfachen Standardabweichung bei der experimentellen Bestimmung der Koksausbeute. Die maximalen

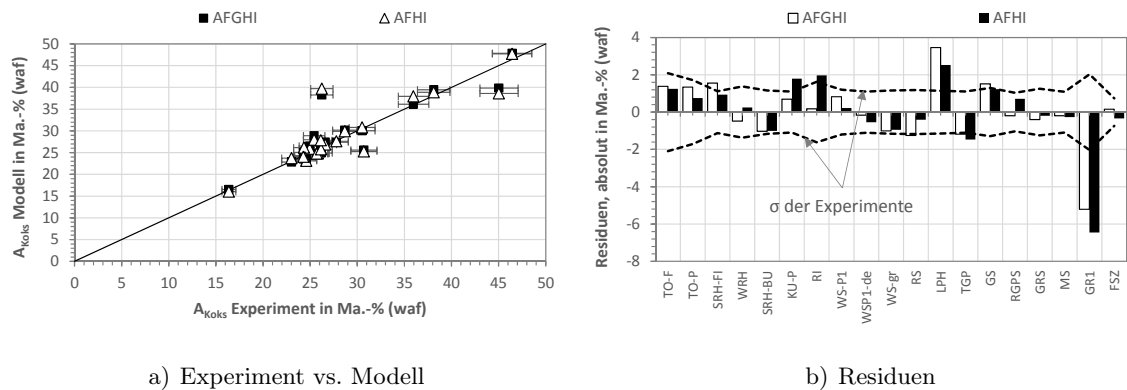
Residuen liegen zwischen um -5,2 und -6,5 Ma.-% (waf) und treten beim Gärrest GR1 auf. Dies ist auch für alle weiteren Modelle, außer bei  $A_{Koks}^{500^{\circ}\text{C}} = f(FB)$ , der Fall.

**Tab. 6.17:** Regressionskoeffizienten  $x_i$  der Gleichung (6.1) und Modellgütekriterien für die Beschreibung der Koksausbeute bei 500 °C

Modell		AFGHI	AFHI	AEG	EG	E	A <sup>a</sup>	D <sup>b</sup>
<i>Koeffizienten der Regressionsgleichung</i>								
Konstante	$x_0$	89,5025	90,118	77,3035	51,0759	62,0832	-4696,63	2,5826
FB	$x_1$	-0,58671	-0,459395	-0,470333	—	—	445593	—
suLIG	$x_4$	—	—	—	—	—	—	0,157005
Holo-C**	$x_5$	—	—	-0,243269	-0,392681	-0,47051	—	—
Glu	$x_6$	-0,254212	-0,304303	—	—	—	—	—
$\rho_{sch}$	$x_7$	0,0110613	—	0,0201246	0,0165624	—	—	—
Holo-C	$x_8$	-0,317356	-0,463964	—	—	—	—	—
$\alpha$ -C	$x_9$	0,340271	0,441853	—	—	—	—	—
<i>Modellgütekriterien</i>								
$R^2$ in %		94,8	93,7	91,5	87,8	80,4	72,0	73,9
MAE in Ma.-% (waf)		1,2	1,2	1,5	1,9	2,4	3,2	2,9
MAPE in %		3,9	3,6	5,1	6,5	8,1	10,9	9,8
$\hat{\epsilon}_{max}$ in Ma.-% (waf)		-5,20	-6,46	-5,65	-6,41	-9,69	-11,67	-11,41
		GR1	GR1	GR1	GR1	GR1	WS-P1-de	GR1

$$^a A_{Koks}^{500^{\circ}\text{C}} = \sqrt{x_0 + \frac{x_1}{FB}}; \quad ^b A_{Koks}^{500^{\circ}\text{C}} = \exp(x_0 + x_4 \cdot \sqrt{suLIG})$$

Abb. 6.5 zeigt exemplarisch das Paritäts- und Residuendiagramm für die Modelle **AFGHI** und **AFHI**, wobei der experimentelle Fehler in Form der einfachen Standardabweichung angegeben ist (*Fehlerbalken bzw. gestrichelte Linien*). Die Probleme bei der Beschreibung bestehen darin, dass mit den landwirtschaftlichen Biomassen und den rindenfreien Hölzer ein Großteil der Biomassen Koksausbeuten um 25 Ma.-% (waf) aufweist. Größere Abweichungen in beiden Modellen bestehen für LPH und GR1. Die Unterbestimmung der Koksausbeute bei GR1 durch die Regressionsmodelle könnte mit dem hohen Aschgehalt von GR1 und dessen Verbleib bei der Stoffgruppenbestimmung in Verbindung stehen. Ein zu hoher Wert für Holo-C könnte aus dem Zurückbleiben einer größeren Aschemenge in der Holocellulose resultieren. Dies erklärt jedoch nicht die große Abweichung beim Modell mit FB. Die Modelle AFGHI, AFHI und AEG führen auch unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite der Koksausbeute bei 500 °C ( $29,2 \pm 8,3$  Ma.-% waf) zu einer guten Beschreibbarkeit der genutzten Datensätze. Für die Modelle mit zwei und besonders mit einer Variablen, sind die maximalen und auch die mittleren Abweichungen deutlich höher (s. Tab. 6.17). Für das Modell mit FB treten hohe Residuen insbesondere bei den entmineralisierten Biomassen (zu hohe Koksausbeuten) sowie bei GR1 und TO-F (zu geringe Koksausbeuten) auf. Für die Modelle mit suLIG bzw. Holo-C\*\* (AEG, EG, E) ergeben sich auch bei den holzartigen Biomassen Abweichungen bis 5 Ma.-% waf (s. Abb. F.1 im Anhang F.1).



**Abb. 6.5:** Paritäts- und Residuendiagramm für die best-Fit-Modelle zur Beschreibung der Koksausbeute bei 500 °C

Eine gute Beschreibung ist somit weder ausschließlich mit brennstofftechnischen (FB) noch mit chemischen Parametern (Holo-C\*\*, suLIG) möglich. Modelle mit einer oder zwei Variablen sind ebenfalls wenig geeignet. Für die Berechnung der Koksausbeute bei 500 °C werden die Modelle AFHI und AEG als adäquat angesehen. Soll die Beschreibung auf einfach bestimmbar Parametern beruhen bzw. sind nur diese verfügbar, kann auf das Modell mit FB zurückgegriffen werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass eine Eignung bei entmineralisierten Biomassen und bei Torf nicht gegeben ist.

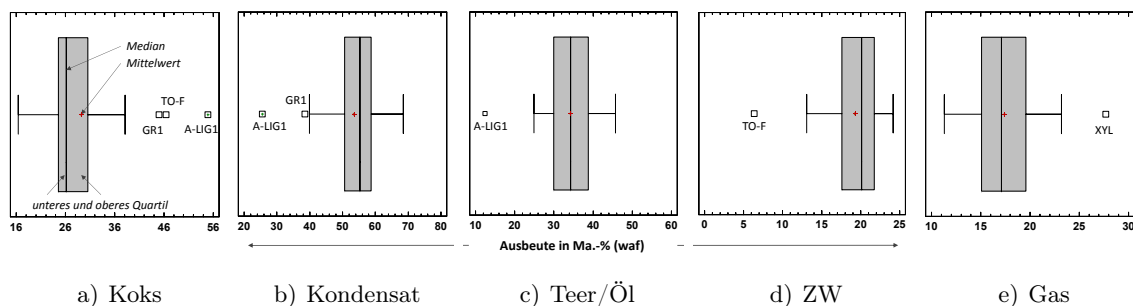
Um Abhängigkeiten zwischen den berechneten Residuen auszuschließen, die eine falsche Modellwahl implizieren, erfolgte für jedes Modell der Durbin-Watson-Test, um Autokorrelation zwischen den Residuen nachzuweisen. Diese konnte für keines der betrachteten Modelle festgestellt werden, womit keine Kolinearität zwischen den Abweichungen vorliegt und die untersuchten Modelle als grundsätzlich geeignet angesehen werden können.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Beschreibung weiterer Parameter mittels Regression eingegangen. Die Modellgüte und Vorhersagequalität wird anhand der bereits eingeführten Größen festgelegt und jeweils die am günstigsten erscheinenden Modelle berücksichtigt, d. h. geringes AIC, geringer MAE, MAPE und geringes  $\hat{\epsilon}_{max}$ . Neben den statistischen Kenngrößen wird versucht, Anzahl und Aufwand der notwendigen Analysenverfahren für die Bestimmung der rohstofflichen Parameter als qualitatives Bewertungskriterium zu berücksichtigen.

### 6.2.2 Gleichungen zur Berechnung der Produktausbeuten

Für die Bewertung der Regressionsgleichungen ist die Berücksichtigung der Schwankungsbreite der zu beschreibenden Größe bedeutsam. Diese wird für die Produktausbeuten bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C anhand der Box-Whisker-Plots in Abb. 6.6 verdeutlicht. Die

„Box“ stellt den Bereich dar, in dem 50 % der Daten liegen. Es ergeben sich Spannweiten der jeweiligen Ausbeuten zwischen 16,4 Ma.-% (waf) für Gas und 43,1 Ma.-% (waf) für Kondensat. Koks, Teer/Öl und ZW liegen dazwischen.



**Abb. 6.6:** Box-Whisker-Plots für die experimentell bestimmten Produktausbeuten bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C

Einzelne Werte sind in den Box-Whisker-Plots als „Punkte“ gekennzeichnet. Diese stellen statistisch gesehen „Ausreißer“ in den Daten dar. Diese Datenpunkte können je nach Ausbeute dem Alkali-Lignin A-LIG1, dem Gärrest GR1, dem Torf TO-F bzw. dem Xylan XY zugeordnet werden. Mit Ausnahme des Xylan repräsentieren diese Biomassen mit ihrer Zusammensetzung die „Extremwerte“ im gesamten Datensatz und markieren somit gleichzeitig die Grenzen in Richtung der fossilen Energieträger wie beispielsweise den Braunkohlen.

Die einzelnen Ausbeuten weisen eine ausreichende Variabilität auf, so dass eine Auswertung mittels Regressionsanalyse in Abhängigkeit von den in Abschnitt 6 ermittelten Rohstoffparametern möglich sein sollte.

### Koksausbeute

Neben der Koksausbeute bei 500 °C lassen sich auch für weitere Pyrolysetemperaturen Gebrauchsgleichungen mit rohstofflichen Parametern ableiten. Für Pyrolysetemperaturen oberhalb von 500 °C bringt dies jedoch kaum zusätzliche Informationen. Die Gründe liegen in den geringen Veränderungen der Koksausbeuten zwischen 500 und 700 °C (-0,8–15,1 Ma.-% waf), da die Hauptzersetzungsphase für einen Großteil der untersuchten Biomassen bereits abgeschlossen ist. Ausnahmen bilden GR1 und TO-F, die in diesem Bereich eine zweite Zersetzungsstufe aufweisen. Die Spannweite der Daten bleibt zwischen 500 und 700 °C in etwa gleich (16,4–54,9 bzw. 12,4–51,6 Ma.-% waf).

Die Modellgüte für die Koksausbeute bei 400 °C ist geringer (s. Tab. 6.18). Hingegen erreichen die Modelle zur Beschreibung der Koksausbeute bei Pyrolysetemperaturen von 600 °C und 700 °C eine bessere bzw. eine ähnlich gute Anpassung wie bei 500 °C.

Die Regressionsgleichungen für die Koksausbeuten bei den verschiedenen Temperaturen erge-

**Tab. 6.18:** Mittlere absolute (MAE) und prozentuale Fehler (MAPE) sowie minimales und maximales Residuum ( $\hat{\epsilon}_{min}$ ,  $\hat{\epsilon}_{max}$ ) der best-Fit-Modelle für  $A_{Koks}$  bei 400, 500, 600 und 700 °C

$T_{Pyro}$	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Variablen	s. Gl. (6.2)	s. Gl. (6.3)	s. Gl. (6.4)	s. Gl. (6.5)
Datensätze	19	19	19	19
MAE in Ma.-% (waf)	2,4±2,0	1,2±1,4	0,7±0,6	1,0±0,8
$\hat{\epsilon}_{min}$ in Ma.-% (waf)	-0,37 SRH-BU	-0,20 GRS	0,02 SRH-BU	0,00 FSZ
$\hat{\epsilon}_{max}$ in Ma.-% (waf)	-7,54 GR1	-6,46 GR1	-1,55 MS	-3,54 TGP
MAPE in %	7,0	4,0	2,8	4,5
$R^2$ in %	89,2	93,7	97,7	94,6

ben sich nach Gl. (6.2) bis Gl. (6.5). Während die best-Fit-Modelle bei 500 und 700 °C auf der gleichen Variablenkombination beruhen, ergibt sich bei 400 °C eine andere Kombination aus brennstofftechnischen und chemisch-strukturellen Merkmalen. Die mittleren absoluten Fehler sind für alle drei Temperaturen deutlich geringer als die Schwankungsbreite der Ausbeuten um die jeweiligen Mittelwerte der Daten.

$$A_{Koks}^{400^\circ C} = 37,6745 - 31,9054 \cdot O/C + 0,0273263 \cdot \rho_{sch} + 0,34222 \cdot suLIG$$

$$R^2 = 89,2 \% \quad (6.2)$$

$$A_{Koks}^{500^\circ C} = 71,7308 - 0,459395 \cdot FB - 0,463964 \cdot Holo-C + 0,441853 \cdot \alpha-C$$

$$- 0,304303 \cdot Glu \quad R^2 = 93,7 \% \quad (6.3)$$

$$A_{Koks}^{600^\circ C} = 71,7308 - 0,429786 \cdot FB + 0,000141508 \cdot x_{(Mg+Ca)} - 0,354446 \cdot Holo-C$$

$$+ 0,356929 \cdot \alpha-C - 0,210593 \cdot Glu \quad R^2 = 97,7 \% \quad (6.4)$$

$$A_{Koks}^{700^\circ C} = 59,4021 - 0,281001 \cdot FB - 0,0,291482 \cdot Holo-C + 0,231774 \cdot \alpha-C$$

$$- 0,217982 \cdot Glu \quad R^2 = 94,6 \% \quad (6.5)$$

Für eine Pyrolysetemperatur von 400 °C konnten keine Regressionsgleichungen identifiziert werden, die eine adäquate Beschreibung der experimentell bestimmten Werte ausschließlich auf Basis brennstofftechnischer Merkmale erzielten. Weitere Modelle und deren Gütekriterien für die Koksasbeute bei 400 und 700 °C sind in Tab. F.1 und Tab. F.2 im Anhang F.1 zusammengefasst.

### Kondensatausbeute

Die bei der Pyrolyse aus den verschiedenen Biomassen gebildeten Kondensatmengen schwanken bei 500 °C zwischen 25,5 Ma.-% (waf) bei A-LIG1 und 68,6 Ma.-% (waf) bei FSZ. Die

Schwankungsbreite um den Mittelwert ergibt sich jedoch zu  $53,4 \pm 8,8$  Ma.-% (waf), wie auch aus Abb. 6.6 c. auf S. 161 ersichtlich ist. Die Bildung von Kondensat ist bei den untersuchten Biomassen bis 500 °C bereits abgeschlossen (s. Abb. F.2 im Anhang F.1). Lediglich bei der Pyrolyse des Gärrestes GR1 zeigt sich bis 550 °C noch eine leichte Zunahme. Die bei 500 °C ermittelten Kondensatmengen können somit für die gegebenen Pyrolysebedingungen als maximal betrachtet werden, weshalb eine Betrachtung nur für 500 °C erfolgen soll.

Das **Modell mit dem minimalen AIC und MSE** sowie dem maximalem  $\bar{R}^2$  für die Kondensatausbeute bei 500 °C basiert auf sechs Variablen (s. Gl. 6.6). Auch bei der Methode über die schrittweise Regression mit Rückwärtsauswahl ergab sich diese Variablenkombination. Gl. (6.6) liefert zwar mit einem Regressionskoeffizienten von 90,2 % sowie einem MAE von  $1,9 \pm 1,2$  Ma.-% (waf) eine sehr gute Anpassung, was auch im Paritäts- und Residuendiagramm in Abb. 6.8 a. deutlich wird, jedoch sind sowohl brennstofftechnische als auch chemisch-strukturelle Parameter enthalten, die insgesamt sieben Analysemethoden erfordern und somit einen vergleichsweise hohen Aufwand bedeuten. Aus diesem Grund ist in Gl. (6.7) eine auf den brennstofftechnischen Parametern H/C und  $x_{kat}$  basierende Regressionsgleichung angegeben, die das beste Modell mit zwei Variablen darstellt. Mit einem MAE von  $2,6 \pm 2,3$  Ma.-% (waf) ermöglicht es ebenfalls eine hinreichend genaue Beschreibung der Kondensatausbeute bei 500 °C.

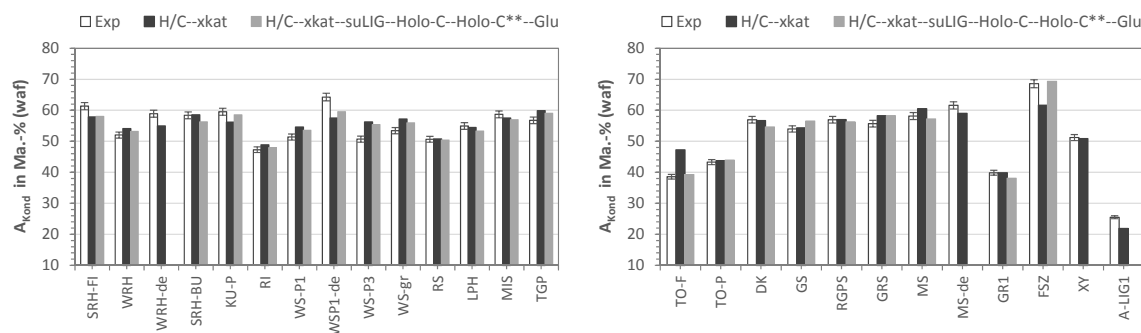
$$A_{Kond}^{500^\circ C} = 112,451 + 23,6749 \cdot H/C - 0,000175 \cdot x_{kat} - 1,06312 \cdot suLIG + 0,160364 \cdot Holo-C - 1,13098 \cdot Holo-C^{**} + 0,223042 \cdot Glu \quad R^2 = 90,2 \% \quad (6.6)$$

$$A_{Kond}^{500^\circ C} = 10,0784 + 33,4895 \cdot H/C - 0,000188034 \cdot x_{kat} \quad R^2 = 84,4 \% \quad (6.7)$$

Ein Vergleich der experimentellen mit den berechneten Daten für die einzelnen Biomassen zeigt, dass beide Modelle nach Gl. (6.6) und (6.7) die bestehenden Trends in den Kondensatausbeuten der Biomassen wiedergeben können (s. Abb. 6.7). Dies war zu erwarten, da die MAE deutlich geringer sind, als die Schwankungsbreite der experimentell bestimmten Werte bei 500 °C. Die größten Abweichungen ergeben sich bei WS-P1-de (beide Modelle) und bei TO-F sowie FSZ (Modell H/C- $x_{kat}$ ). Bei TO-F und FSZ könnten die hohen Unterschiede auf die nicht im Modell enthaltenen Variablen suLIG und Holo-C/Holo-C<sup>\*\*</sup> zurückzuführen sein, die in der jeweiligen Biomasse dominieren.

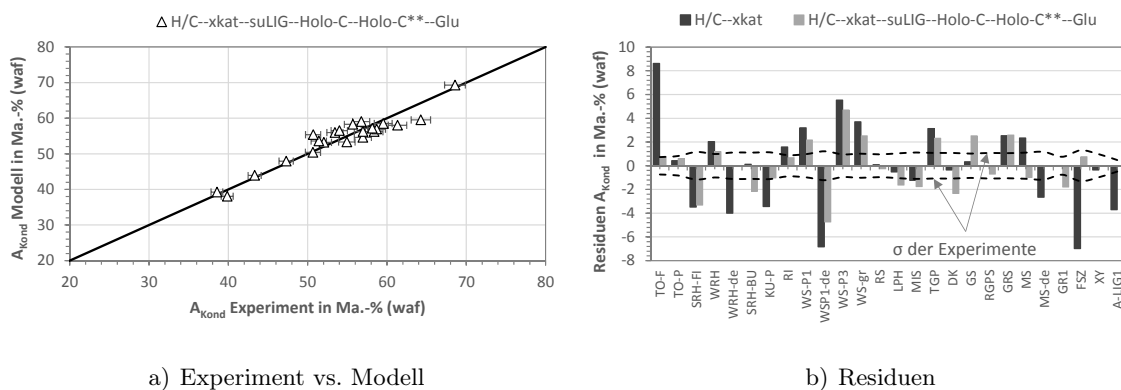
Das Residuendiagramm für die Modelle nach Gl. (6.6) und Gl. (6.7) zeigt, dass in jeder Biomassegruppe einige Vertreter sehr geringe und andere höhere Abweichungen zeigen, die zudem in beide Richtungen bestehen (Abb. 6.8 b.). Eine systematische Über- oder Unterbestimmung der Kondensatausbeute tritt somit für keine der Biomassegruppen auf. Eine zu geringe Kondensatausbeute wird in beiden Modellen für WS-P1-de und SRH-FI vorausgesagt, während der Wert bei WS-P3 zu hoch berechnet wird. Interessant ist, dass bei einigen Biomassen durch





**Abb. 6.7:** Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und über Gl. (6.6) bzw. Gl. (6.7) berechneten Werte für die Kondensatausbeute bei 500 °C

die Parameterreduktion im Modell die Abweichungen geringer werden und mitunter unter die Standardabweichung der Experimente sinken (u. a. bei LPH, DK, GS, RGPS, MS, GR1). Diese Biomassen ergaben bei der Stoffgruppenbestimmung sowohl beim Verfahren über die Delignifizierung als auch bei der Zuckerbestimmung (saure Hydrolyse, HPLC) einen hohen unbestimmbaren Anteil. Somit könnten Quereinflüsse bei der Stoffgruppenbestimmung zu Veränderungen der Gehalte geführt haben. In [SLUITER ET AL. \(2008\)](#) wurde z. B. auf Probleme bei der Zuckerbestimmung von Biomassen mit hohen Anteilen an Proteinen hingewiesen.



**Abb. 6.8:** Paritäts- und Residuendiagramm für das best-Fit-Modell und ein Zwei-Variablen-Modell der Kondensatausbeute bei 500 °C

In Tab. F.3 im Anhang F.1 sind die Koeffizienten und Gütekriterien der **best-Fit-Modelle** für die Berechnung der Kondensatausbeute bei Pyrolysetemperaturen von 400, 500, 600 und 700 °C zusammengestellt. Die Modelle für die weiteren Temperaturen basieren auf zwei bis drei Variablen, die eine Kombination aus brennstofftechnischen (H/C oder  $x_{kat}$ ) und chemisch-strukturellen Merkmalen (suLIG, Glu, Holo-C,  $\alpha$ -C) darstellen. Für 400 °C ergibt sich mit  $3,7 \pm 2,5$  Ma.-% (waf) der größte MAE. Die Werte bei 600 und 700 °C liegen niedriger. Die

maximalen Residuen liegen bei 400, 600 und 700 °C um 8 Ma.-% (waf) und treten bei WS-P3 bzw. WS-P1-de auf, was sich bereits bei den vorgestellten Modellen für 500 °C zeigte.

Alternative Modelle für 400, 500 und 700 °C sind Tab. F.4 und F.5 im Anhang F.1 zu entnehmen. Die alternativen Modelle zu Gl. (6.3) besitzen zwei bzw. drei Variablen und haben ähnlich wie das Modell H/C- $x_{kat}$  ein MAPE zwischen 4,5 und 5,1 %.  $x_{kat}$  kommt als Variable in allen Modellen vor. Je nach verfügbaren Parametern (H/C, suLIG, Glu,  $\alpha$ -C) ist eine vergleichsweise gute Vorausberechnung der Kondensatausbeute bei 500 °C möglich.

### Teer/Öl-Ausbeute

Die Teer/Öl-Ausbeute stellt im Hinblick auf eine stoffliche und energetische Nutzung ein wichtiges Kriterium dar, weshalb eine Vorhersage auf Grundlage von rohstofflichen Parametern zur Abschätzung der Einsatzeignung biogener Stoffe vorteilhaft wäre. Die Teer/Öl-Bildung ist bis 500 °C weitestgehend abgeschlossen (s. Abb. F.3 im Anhang F.1). In diesem Temperaturbereich werden zwischen 83 und 100 % der maximalen Teer/Öl-Menge entbunden. Dies zeigt sich auch an der Schwankungsbreite der Werte, die bei 500 °C bei  $34,2 \pm 6,7$  Ma.-% (waf) liegt und sich bei steigenden Pyrolysetemperaturen kaum ändert.

Hinsichtlich der Teer/Öl-Ausbeute ergaben sich bei der Korrelation insbesondere ab 500 °C nur schwache Abhängigkeiten  $r_s \leq |0,62|$  bzw.  $\rho \leq |0,64|$  mit wenigen Variablen (vgl. Tab. 6.4, S. 139), die keine gute Qualität der Regression erwarten ließen. Den geringste MAE von  $3,6 \pm 2,8$  Ma.-% waf (MAPE = 10,4 %) wies ein nichtlineares Modell des Typs  $y = 1/(x_0 + x_1/x_{kat}^2)$  auf.

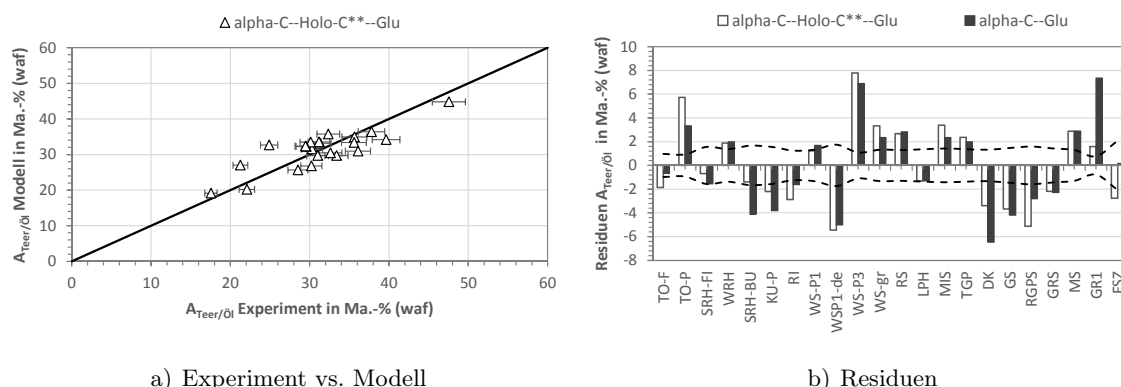
Stärkere Abhängigkeiten traten bei 400 °C auf. Bis zu dieser Pyrolysetemperatur sind bei den untersuchten Einsatzstoffen bereits 73–97 % der maximalen Teer/Öl-Ausbeute erreicht. Lediglich TO-F und GR1 setzen zwischen 400 und 500 °C noch größere Mengen frei. Somit wird die Regression nachfolgend für eine Temperatur von 400 °C erfolgen. Die Schwankungsbreite der Ausbeuten liegt bei  $30,7 \pm 7,0$  Ma.-% (waf).

Die **besten Gütekriterien** bei 400 °C ergaben sich für die Modelle nach Gl. 6.8 (MSE  $\rightarrow$  min) und Gl. 6.9 (AIC  $\rightarrow$  min). Das Paritäts- und das Residuendiagramm zeigt Abb. 6.9. Die mittleren absoluten Fehler der Modelle liegen mit  $3,0 \pm 1,7$  bis  $3,1 \pm 1,9$  Ma.-% (waf) noch innerhalb der Schwankungsbreite der Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C. Der MAPE liegt 10,1 bzw. 10,9 % höher als der experimentelle Bestimmungsfehler für die Teer/Öl-Ausbeute. Die Modelle sind jedoch trotz der vergleichsweise hohen MAE in der Lage, die grundsätzlichen Trends für die verschiedenen Biomassen wiederzugeben (Abb. F.4 im Anhang F.1).

$$A_{\text{Teer/Öl}}^{400^\circ\text{C}} = 16,036 - 0,000127024 \cdot x_{kat} + 0,134074 \cdot \alpha\text{-C} + 0,186981 \cdot \text{Holo-C}^{**}$$

$$R^2 = 70,5 \% \quad (6.8)$$

$$A_{\text{Teer/Öl}}^{400^\circ\text{C}} = 19,9695 + 0,14558 \cdot \alpha\text{-C} + 0,202199 \cdot \text{Glu} \quad R^2 = 67,2 \% \quad (6.9)$$



**Abb. 6.9:** Paritäts- und Residuendiagramm für die best-Fit-Modelle der Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C

Die maximalen Residuen treten bei beiden Modellen u. a. für WS-P1-de und WS-P3 auf, was bereits bei der Kondensatausbeute festgestellt werden konnte. Das Fehlen der Variable Holo-C\*\* im Modell führt bei einigen Einsatzstoffen zu einer Verbesserung der Anpassung an die experimentellen Daten, u. a. bei TO-P, TO-F, RI, WS-P3, WS-P1-de, MIS und RGPS, während für GR1, DK, SRH-BU und KU-P größere Abweichungen entstehen. In der Variable Holo-C\*\* ist neben dem über die Delignifizierung bestimmten Holocellulosegehalt der Biomassen auch der nicht bestimmbare Anteil (Rest1) enthalten, sowohl GR1 als auch DK weisen niedrige Werte für Holo-C und hohe für Rest1 auf. es wird angenommen, dass die in Rest1 enthaltenen Verbindungen unterschiedlich starke Auswirkungen auf die Teer/Öl-Bildung besitzen. Weiterhin können auch hohe Extraktstoffgehalte (z. B. bei DK, RGPS, KU-P) zur Steigerung der Teer/Öl-Ausbeute beitragen, was zur Unterbestimmung der Gehalte durch die Modelle führen kann. Welchen Beitrag die Extraktstoffe zur Teer/Öl-Ausbeute leisten, hängt sehr wahrscheinlich von deren Beschaffenheit ab, zumal kein genereller Zusammenhang zwischen beiden Parametern festgestellt werden konnte.

Ein Vergleich der Gütekriterien des Modells  $A_{\text{Teer/Öl}}^{500^{\circ}\text{C}} = f(x_{\text{kat}})$  mit den Modellen nach Gl. (6.8) und (6.9) bei 400 °C zeigt, dass der MAE bei 500 °C nur 0,6 Ma.-% (waf) höher liegt. Jedoch schwanken die Residuen stark zwischen sehr niedrigen und sehr hohen Werten ( $> 6$  Ma.-% waf), so dass das Modell die Trends zwischen den Biomassen nicht gut wiedergibt.

Die beste Anpassung mit nichtlinearen **Modellen mit einer Variable** konnte für 400 °C mit  $x_{\text{kat}}$  bzw. Glu erzielt werden. Die MAE sind jedoch verglichen mit den bereits dargestellten Modellen höher ( $4,0 \pm 3,2$  bzw.  $3,9 \pm 2,4$  Ma.-% waf, s. Tab. F.6 im Anhang F.1). Das Modell  $x_{\text{kat}}$  weist insbesondere für TO-F, TO-P, FSZ, WS-P3 und RGPS einige hohe Residuen auf, während das auf dem Glucangehalt basierende Modell bei Ganzpflanzen und Silagen zu einer teilweise deutlichen Unterbestimmung der Teer/Öl-Ausbeute führt (Abb. F.5 im Anhang F.1). Die höchsten Residuen treten bei WS-P1-de und RGPS (Unterbestimmung) und bei WS-P3 und GR1 (Überbestimmung) auf. Beide Modelle sind jedoch ebenfalls in der

Lage, grundsätzliche Trends zwischen den Biomassen bzw. Biomassegruppen wiederzugeben (vgl. Abb. F.6 im Anhang F.1). Die generelle Unterbestimmung für Ganzpflanzen und Silagen bei der Berechnung auf Grundlage des Glucangehaltes könnte in Zusammenhang mit dem Bestimmungsverfahren stehen, wonach hohe Anteile stickstoffhaltiger Verbindungen zu einer Beeinflussung bei der Bestimmung mittels HPLC führen können (SLUITER ET AL., 2008).

Eine Zusammenfassung zu den Gütekriterien und Koeffizienten von Gl. (6.8) und (6.9) sowie weiterer Modelle bei 400 und 700 °C ist Tab. F.6 im Anhang F.1 zu entnehmen.

Die Ergebnisse zeigen, dass abhängig von der Biomasse bzw. -gruppe mehrere Rohstoffparameter Einflüsse auf die Teer/Öl-Bildung haben, die nicht für jede Biomasse bzw. nicht in gleichem Ausmaß relevant sind (z. B. Extraktstoffgehalte). Eine breite Anwendbarkeit mit einer guten Anpassung im gesamten Biomassenspektrum bleibt folglich problematisch.

### Zersetzungswasserausbeute

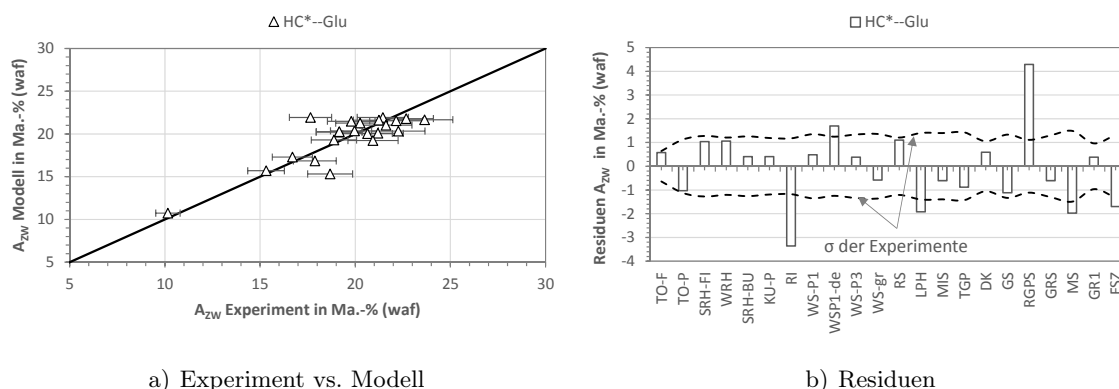
Hohe Wasseranteile im Kondensat sind für eine Weiterverwendung sowohl in stofflicher als auch energetischer Hinsicht unerwünscht, da sie den Heizwert herabsetzen, zu schlechteren Verbrennungseigenschaften führen und zur Verdünnung der enthaltenen Teer/Öl-Komponenten beitragen. Aus diesem Grund ist vor einer Weiterverwendung gegebenenfalls eine entsprechende Aufarbeitung notwendig, die einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedeutet. Durch Trocknung der Biomasse kann die enthaltene Feuchte reduziert werden, welche bei der Pyrolyse ins Kondensat übergeht. Die gebildete Menge an Zersetzungswasser hingegen kann für den jeweiligen Rohstoff lediglich durch die Prozessbedingungen beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 5.2.2 und 5.2.4). Aufgrund der mäßigen Regressionsgüte für die Teer/Öl-Ausbeute ist bei Berechnung der gebildeten Kondensatmenge die Kenntnis der Zersetzungswasserausbeute zur Bewertung der Qualität des Flüssigproduktes nötig.

Die bei den untersuchten Biomassen gebildeten Zersetzungswassermengen liegen bei 500 °C zwischen 6,4 Ma.-% (waf) bei TO-F und 24,2 Ma.-% (waf) bei MIS. Durchschnittlich schwanken die Werte um  $19,2 \pm 3,8$  Ma.-% (waf) und somit in einem engen Bereich. Sie sind mit den Ergebnissen von DI BLASI ET AL. (2010) für verschiedene holz- und halmgutartige Biomassen im Festbettreaktor bei 500 °C vergleichbar. Die geringe Schwankungsbreite, verbunden mit dem geringen Wert bei TO-F, macht die mathematische Beschreibung schwierig, da der Wert von TO-F einen großen Einfluss auf die Lage der Regressionsgleichung ausübt. Die Schwankungsbreite ist lediglich bei 400 °C etwas höher und der Mittelwert geringer. Oberhalb von 500 °C sind die Veränderungen gering, da auch die Bildung von Zersetzungswasser bis 500 °C abgeschlossen ist (vgl. Abb. 5.6, S. 97). Zur Vorausberechnung des maximal erreichbaren Wertes unter den gegebenen Bedingungen im Festbett ist somit eine Beschreibung bei 500, 600 oder 700 °C denkbar. Die Korrelationen ergaben im gesamten Temperaturbereich stärkere Abhängigkeiten ( $r_s \leq 0,81$ , s. Tab. E.11 und Tab. E.12 im Anhang E.1).

Die **beste Anpassung** ergibt sich für ein zweiparametrisches Regressionsmodell nach Gl. (6.10) ( $AIC \rightarrow \min$ ). Durch Transformation in einen nichtlinearen Zusammenhang für  $HC^*$  konnte der MAE auf  $1,2 \pm 1,0$  Ma.-% (waf) reduziert werden. Der mittlere prozentuale Fehler MAPE liegt bei 6,2 % und somit im Bereich der Wiederholbarkeit der Experimente von  $\pm 6,3$  % (s. Abb. 6.10). Die maximalen Residuen treten bei RGPS und RI auf (s. Abb. 6.10 b.).

$$A_{ZW}^{600^\circ C} = \frac{1}{0,0453751 + \frac{0,220122}{HC^*} - 0,000215534 \cdot Glu} \quad R^2 = 85,4 \% \quad (6.10)$$

Trotz der geringen Schwankungsbreite der Zersetzungswasserausbeuten bietet Gl. (6.10) eine gute Anpassung der Daten und macht somit eine Vorhersage des maximalen Wertes für die vorliegenden Bedingungen und ein breites Spektrum an Einsatzstoffen möglich. Die Trends zwischen den verschiedenen Biomassen werden (ausgenommen für RGPS) richtig wiedergegeben (vgl. Abb. F.7 im Anhang F.1). Günstig ist zudem, dass beide Variablen auf einer Bestimmungsmethodik (saure Hydrolyse und HPLC) beruhen, die jedoch trotzdem vergleichsweise aufwendig ist. Eine adäquate Beschreibung auf Grundlage brennstofftechnischer Parameter wie beispielsweise dem O/C-Atomverhältnis war nicht möglich.



**Abb. 6.10:** Paritäts- und Residuendiagramm für die Zersetzungswasserausbeute bei 600 °C nach Gl. (6.10)

Gütekriterien und Koeffizienten für die Berechnung der Zersetzungswasserausbeute bei 400, 500, 600 und 700 °C finden sich in Tab. F.7 im Anhang F.1.

### Gasausbeute

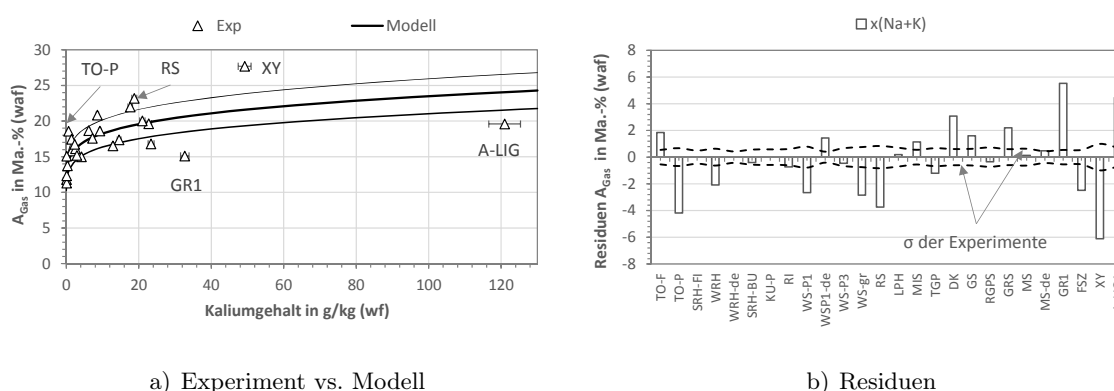
Die Gasausbeuten der Biomassen schwanken bei 500 °C um  $17,4 \pm 3,6$  Ma.-% (waf). Die Extremwerte treten mit 11,3 bzw. 27,7 Ma.-% (waf) bei der Pyrolyse des entmineralisierten Weizenstrohs WS-P1-de und des Xylans auf. Die vergleichsweise geringen Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen ergaben bereits bei den Korrelationen eher schwache Abhängigkeiten im Bereich von  $0,51 \leq r_S \leq 0,69$  (s. 6.2, S. 137). Als Haupteinflussfaktoren wurden die Gehalte an Kalium bzw. Alkalien und der Makroporenanteil identifiziert.

Für Pyrolysetemperaturen von 400, 600 und 700 °C ist keine mathematische Beschreibung der Gasausbeuten auf Grundlage der hier bestimmten Rohstoffparameter möglich. Die Bestimmtheitsmaße möglicher Modelle lagen teilweise deutlich unterhalb von 44 %. Für 500 °C konnte über die schrittweise Regression mit Rückwärtsauswahl ein lineares Modell mit  $x_K$  als Variable identifiziert werden, dessen Bestimmtheitsmaß durch die Transformation in ein nicht-lineares Modell auf 52,4 % verbessert werden konnte (s. Gl. 6.12). Eine geringfügig bessere Anpassung lässt sich mit  $x_{(Na+K)}$  als Variable erreichen (s. Gl. 6.11).

$$A_{Gas}^{500^{\circ}C} = \frac{1}{0,103467 - 0,00528868 \cdot \ln(x_{(Na+K)})} \quad R^2 = 61,9 \% \quad (6.11)$$

$$A_{Gas}^{500^{\circ}C} = \frac{1}{0,0935124 - 0,0042521 \cdot \ln(x_K)} \quad R^2 = 52,4 \% \quad (6.12)$$

Die vergleichsweise niedrige Regressionsgüte zeigt sich auch anhand von Abb. 6.11 für das Modell mit  $x_{(Na+K)}$ . Mit  $1,9 \pm 1,7$  Ma.-% waf (MAPE = 10,4 %) liegt die mittlere Modellabweichung etwas unterhalb der Größenordnung, in der die Gasausbeuten bei 500 °C im Mittel schwanken. Für das Modell basierend auf  $x_K$  ergibt sich ein etwas höherer Wert ( $2,0 \pm 1,8$  Ma.-% waf, MAPE = 11,3 %). Besonders hohe Abweichungen treten bei beiden Modellen für FSZ, XY, TO-P und RS (Unterbestimmung durch das Modell) und für GR1 (Überbestimmung) auf. Bei A-LIG erfolgt eine deutliche Überbestimmung nach Gl. (6.11) und eine Unterbestimmung nach Gl. (6.12). Eine vergleichsweise gute Übereinstimmung lässt sich bei den holzartigen Biomassen und sowie einigen Silagen und Halmgütern erzielen. Bei einigen Biomassen scheinen somit weitere Parameter eine Rolle bei der Gasbildung zu spielen, die jedoch nicht für das gesamte Einsatzstoffspektrum relevant sind. Beispielsweise weisen fast alle Strohsorten (WS-P1, RS, WS-gr) eine zu niedrig berechnete Gasausbeute auf.



**Abb. 6.11:** Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Werte für die Gasausbeute der Biomassen bei 500 °C sowie absolute Residuen

Die Regressionsgleichungen nach Gl. (6.11) und (6.12) eignen sich im gesamten Bereich der untersuchten Biomassen nur für eine grobe Abschätzung der Gasausbeute.

### 6.2.3 Gleichungen zur Berechnung der Produkteigenschaften

Eine verlässliche mathematische Beschreibung verschiedener Produkteigenschaften mit Hilfe von Rohstoffparametern wäre im Hinblick auf die Reduzierung des experimentellen und analytischen Aufwandes bei der Prüfung der Einsatzeignung verschiedener Biomassen für bestimmte Anwendungen wünschenswert. Da im Wesentlichen Koks und Teer/Öl als Zielprodukte der Pyrolyse angesehen werden können, erfolgte die Ermittlung von Gebrauchsgleichungen insbesondere für die Eigenschaften dieser Produkte. Das Pyrolysegas stellt ein Nebenprodukt dar und wird häufig zur Energiebereitstellung für das jeweilige Pyrolyseverfahren eingesetzt, weshalb allenfalls eine Vorhersage des Heizwertes nötig wäre. Neuere Anwendungen gehen zwar in die Richtung biogene Reststoffe zur Gaserzeugung mit anschließender Verstromung im BHKW zu nutzen, die hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen hatten jedoch nicht die Maximierung der Gasausbeute zum Ziel.

Für den Koks wäre die Kenntnis von Flüchtigen- oder C-Gehalt, Heizwert bzw. Energieeinbindung, Porenvolumen ( $PV_{\text{ges}}$ ,  $PV_{\text{mikro}}$ ) sowie spezifischer Oberfläche bei verschiedenen Prozessbedingungen für energetische bzw. stofflichen Anwendungen wünschenswert. Bei Teer/Öl stellen H/C- und O/C-Atomverhältnis bzw. die Gehalte an C, H, O und N sowie der Heizwert wichtige Kriterien für die Abschätzung der Einsatzeignung eines biogenen Rohstoffes dar.

Die Stärke der in Abschnitt 6.1.2 gefundenen Zusammenhänge lässt für einige Zielgrößen eine gute mathematische Beschreibung durch Regressionsgleichungen auf Grundlage von Rohstoffparametern erwarten. Tab. 6.19 gibt eine Übersicht, für welche Zielgrößen und Pyrolysetemperaturen Gebrauchsgleichungen aufgestellt werden konnten. Die nicht aufgeführten Parameter ließen aufgrund der niedrigen Korrelationskoeffizienten keine adäquate Anpassung zu.

**Tab. 6.19:** Übersicht zu Produkteigenschaften, bei denen eine mathematische Beschreibung auf Grundlage von Rohstoffparametern möglich war

Teer/Öl		Koks <sup>a</sup>		Gas
C	400, 500, 600, 700 °C	FB	600, 700 °C	keine Regression durchgeführt für H <sub>2</sub>
H	300, 500, 600, 700 °C	H	400 °C	(700 °C), CO und CO <sub>2</sub> (400–700 °C),
O/C	400, 500, 600, 700 °C	N	400, 500, 600, 700 °C	gesättigte C <sub>2+</sub> -Kohlenwasserstoffe (600,
O	400, 500, 600, 700 °C	E <sub>Koks</sub>	500, 600, 700 °C	700 °C) vermutlich gute Anpassung
N	400, 500, 600, 700 °C			möglich; für H <sub>U</sub> , E <sub>Gas</sub> keine
H <sub>U</sub>	600 °C			adäquate Anpassung zu erwarten

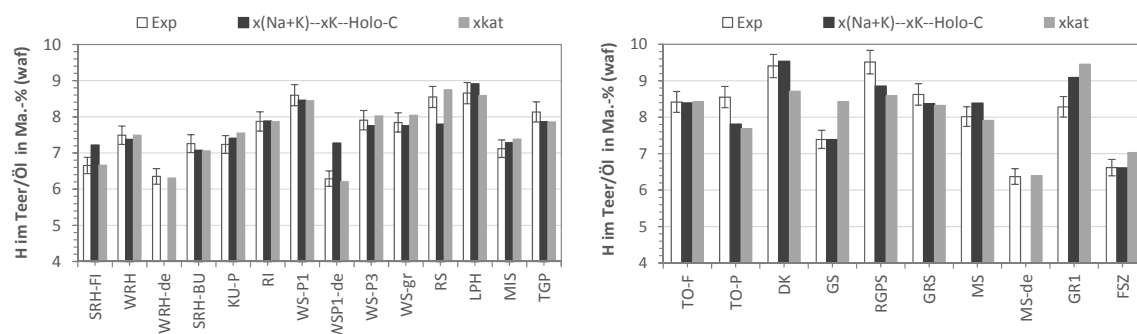
<sup>a</sup> für  $S_{\text{BET}}$ ,  $PV_{\text{mikro}}$ ,  $PV_{\text{ges}}$  nur reduzierte Anzahl an Datensätzen verfügbar; bei 600 und 750 °C adäquate Regression möglich, jedoch mit eingeschränktem Gültigkeitsbereich hinsichtlich der Rohstoffparameter, Ergebnisse werden in dieser Arbeit nicht dargestellt.

Dass eine gute Beschreibung einiger Produkteigenschaften möglich ist, wird nachfolgend anhand des Wasserstoff- und des Stickstoffgehaltes im Teer/Öl bei 600 °C gezeigt. Regressions-



gleichungen für die weiteren in Tab. 6.19 angegebenen Zielgrößen sind Tab. F.10 bis F.12 im Anhang F.2 zu entnehmen.

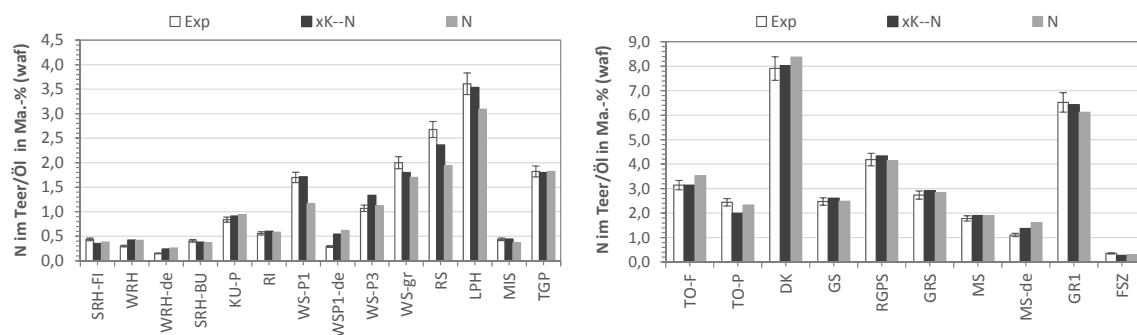
Die Ergebnisse des best-Fit-Modells  $x_{(Na+K)} - x_K - Holo-C$  und eines einfachen nichtlinearen Modells mit  $x_{kat}$  zur Beschreibung des **Wasserstoffgehalts im Teer/Öl** zeigt Abb. 6.12. Die MAE liegen bei  $0,3 \pm 0,3$  bzw. bei  $0,3 \pm 0,4$  Ma.-% (waf) und somit noch deutlich unterhalb der Schwankungsbreite der Daten bei 600 °C von  $7,8 \pm 0,9$  Ma.-% (waf). Beide Gleichungen sind in der Lage die Trends zwischen den einzelnen Rohstoffen wiederzugeben. Größere Abweichungen sind für beide Modelle bei GR1, TO-P und RGPS zu verzeichnen. Zudem zeigen GS und DK (bei  $x_{kat}$ ) sowie WS-P1-de und RS (bei  $x_{(Na+K)} - x_K - Holo-C$ ) höhere Residuen. Diese hohen Residuen weichen zwischen 7 und 15 % vom experimentellen Wert ab. Die Beschreibung ausschließlich auf Grundlage von  $x_{kat}$  resultiert folglich insbesondere bei den Silagen, Verarbeitungsrückständen und Ölpflanzen in einer etwas schlechteren Anpassung.



**Abb. 6.12:** Vergleich experimentell bestimmter und nach Modell  $x_{(Na+K)} - x_K - Holo-C$  bzw.  $x_{kat}$  berechneter Werte für den Wasserstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C. Modellgleichungen s. Tab. F.10 im Anhang F.2

Die Zusammenhänge zwischen dem **Stickstoffgehalt** in den Produkten und den verschiedenen Rohstoffparametern wurden in Abschnitt 6.1.2 diskutiert. Die starken Korrelationen ließen sich in Modelle mit hohen Bestimmtheitsmaßen ( $> 99\%$ ) überführen. Für alle Temperaturen konnte eine Gleichung auf Grundlage des Stickstoffgehaltes im Einsatzstoff sowie ein auf mehreren Variablen beruhendes best-Fit-Modell erstellt werden. Abb. 6.13 zeigt die Ergebnisse für das best-Fit-Modell  $x_K - N$  und ein nichtlineares Modell  $N$  im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten. Die MAE liegen bei  $0,1 \pm 0,1$  bzw. bei  $0,2 \pm 0,2$  Ma.-% (waf) und somit ebenfalls deutlich innerhalb der Schwankungsbreite des Stickstoffgehalts im Teer/Öl bei 600 °C von  $2,0 \pm 1,9$  Ma.-% (waf). Insbesondere bei einigen halmgutartigen Biomassen (WS-P1, WS-gr, RS, LPH) kommt es beim 1-Variablen-Modell  $N$  zu einer Unterbestimmung, die den Trend zwischen den Rohstoffen aber nicht verändert. Auch mit dem Modell  $x_K - N$  werden die Stickstoffgehalte bei WS-gr und RS unterbestimmt, jedoch deutlich weniger. Für beide Gleichungen kommt es zudem zur Überbestimmung bei entmineralisierten Biomassen.

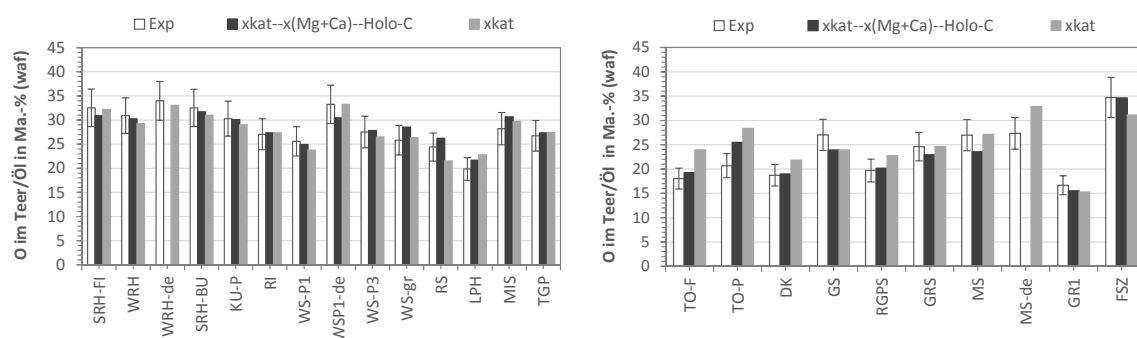




**Abb. 6.13:** Vergleich experimentell bestimmter und nach Modell  $x_K-N$  bzw.  $N$  berechneter Werte für den Stickstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C. Modellgleichungen s. Tab. F.11 im Anhang F.2

Insgesamt kann die Regressionsgüte für den Stickstoffgehalt im Teer/Öl bei allen Temperaturen als sehr gut eingeschätzt werden. Es zeigte sich jedoch auch hier, dass rohstoffspezifisch weitere als die in den beiden Modellen berücksichtigten Parameter bei der Stickstoffeinbindung im Teer/Öl eine Rolle spielen.

Die Schwankungsbreite des **Sauerstoffgehaltes im Teer/Öl** beträgt bei 600 °C  $26,4 \pm 5,2$  Ma.-% (waf). Ähnlich wie beim Wasserstoffgehalt ergeben sich auch hier Modelle auf Grundlage anorganischer Elementgehalte und dem Holo-C-Gehalt. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit dem best-Fit-Modell  $x_{kat} - x_{(Mg+Ca)} - Holo-C$  und einem nichtlinearen Modell auf Grundlage von  $x_{kat}$  sind in Abb. 6.14 dargestellt.



**Abb. 6.14:** Vergleich experimentell bestimmter und nach Modell  $x_{kat}-x_{(Mg+Ca)}-Holo-C$  bzw.  $x_{kat}$  berechneter Werte für den Sauerstoffgehalt im Teer/Öl bei 600 °C. Modellgleichungen s. Tab. F.11 im Anhang F.2

Beide Modelle sind in der Lage, die grundsätzlichen Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen abzubilden, wenngleich bei einzelnen Rohstoffen hohe Abweichungen auftreten. Für das Modell  $x_{kat} - x_{(Mg+Ca)} - Holo-C$  liegen die größten Residuen in der Größenordnung der einfachen Standardabweichung der experimentellen Daten (außer TO-P, MS). Das Modell  $x_{kat}$  führt bei

Torf (TO-P, TO-F) und MS-de zu einer deutlichen (20–37 %) und bei RGPS, DK und LPH zu einer Überbestimmung (15–15 %) des Sauerstoffgehalts. Eine sehr gute Anpassung ergibt sich in beiden Modellen für die holzartigen Biomassen. Der MAE liegt bei  $1,5 \pm 1,2$  Ma.-% (waf) für  $x_{kat} - x_{(Mg+Ca)} - Holo-C$  bzw. bei  $2,1 \pm 2,0$  Ma.-% (waf) für  $x_{kat}$ .

In Tab. F.10 bis F.12 im Anhang F.2 sind ausschließlich Regressionsgleichungen dargestellt, die eine Beschreibung der Daten erlauben, ohne den Trend zwischen einzelnen Rohstoffe zu verändern und bei denen die MAE kleiner als die Schwankungsbreiten der jeweiligen experimentellen Daten sind. Die Produkteigenschaften, welche sich nicht über Gebrauchsgleichungen beschreiben lassen, wiesen entweder keine ausreichend starken Korrelationen mit Rohstoffparametern auf und bzw. oder besitzen nur einen vergleichsweise engen Variationsbereich, der die mathematische Beschreibung mit einer akzeptablen Regressionsgüte nicht ermöglicht.

Zur Beschreibung der Teer/Öl-Eigenschaften sind im Wesentlichen die Parameter Holo-C,  $\alpha$ -C, Glu, die anorganischen Elementgehalte  $x_K$ ,  $x_{kat}$ ,  $x_{(Na+K)}$ ,  $x_{(Mg+Ca)}$  und  $x_{Fe}$  notwendig. Vereinzelt kommen O/C und  $PV_{\text{mikro}}$  hinzu. Beim Koks spielen für die Energieeinbindung zudem suLIG und FB eine Rolle. Für die Berechnung des Stickstoffgehaltes im Teer/Öl und Koks sind zudem der Stickstoff- und der Extraktstoffgehalt im Einsatzstoff notwendig.

#### 6.2.4 Schlussfolgerungen zur Regression

Es wurden 42 Regressionsgleichungen für die Ausbeuten und 56 für die Produkteigenschaften identifiziert, die in Tab. F.8 bis F.12 im Anhang F.1 einschließlich ihres Bestimmtheitsmaßes und des mittleren absoluten Fehlers zusammengefasst sind. Die dominierenden Parameter in den Gleichungen zur mathematischen Beschreibung der Produktausbeuten sind die Gehalte an Glucan, katalytisch aktiven Elementen, Lignin, Holo- und  $\alpha$ -Cellulose. In den Regressionsgleichungen für die Produkteigenschaften treten die Gehalte an Holocellulose, katalytisch aktiven Bestandteilen, Alkalien, Erdalkalien und Kalium am häufigsten auf.

Für die Eignungsbewertung der Regressionsgleichung stellten die mittleren absoluten bzw. prozentualen Modellfehler in Verbindung mit der Schwankungsbreite der anzupassenden Werte und dem experimentellen Fehler die wichtigsten Kriterien dar.

Grundsätzlich wäre die Entwicklung einfacher Gleichungen mit wenigen, einfach bestimmbar und standardisierten Parametern erstrebenswert. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass Ein-Variablen-Modelle die Trends zwischen den Biomassen aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Pyrolyseverhalten und Rohstoffparametern häufig nicht richtig wiedergeben können. Für robuste Modelle sind somit mindestens zwei unabhängige Modellparameter mit idealerweise gegensätzlichem Einfluss notwendig.

## 7 Vorhersagemöglichkeiten für das Pyrolyseverhalten

Um die Vorhersagequalität der in Abschnitt 6.2 ermittelten Gebrauchsgleichungen zu prüfen, werden nachfolgend die Ergebnisse zur Validierung anhand eines eigenen nicht bei den Korrelationen und der Modellbildung berücksichtigten Datensatzes dargestellt. Daran schließt sich der Versuch einer Validierung anhand von Literaturdaten für die Festbettpyrolyse an, wobei sich das Auffinden geeigneter Datensätze, schwierig darstellte. In Verbindung mit der Ergebnisdarstellung wird eine Einschätzung zur Anwendbarkeit der ermittelten Gebrauchsgleichungen gegeben.

### 7.1 Validierung der Modellgleichungen mit internem Datensatz

Um die Vorhersagemöglichkeiten der Regressionsgleichungen für weitere Biomassen abschätzen zu können ist eine Validierung mit unabhängigen Datensätzen erforderlich. Die Validierung der Regressionsgleichungen erfolgt daher zunächst an einem internen Datensatz, der weder für die Korrelationen noch für die Modellbildung verwendet wurde. Es handelt sich um einen Apfeltrester, dessen rohstoffliche Eigenschaften innerhalb der Bandbreite der anderen untersuchten Einsatzstoffe liegen. Die Pyrolyse erfolgte unter Variation der Endtemperatur bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (Schnellaufheizung, keine Haltezeit, Partikelgröße < 2 mm).

#### Einordnung des Apfeltresters in die Bandbreite der Biomasseeigenschaften

Apfeltrester gehört zur Gruppe der Verarbeitungsrückstände, die ein relativ breites Spektrum an möglichen Zusammensetzungen und Eigenschaften umfasst. Im Van-Krevelen-Diagramm (s. Abb. 4.1, S. 77) ordnet er sich in der Nähe des Xylans und des Fichtesulfitzellstoffes, also bei hohen H/C- und O/C-Verhältnissen ein. Da es sich um Pressrückstände von Äpfeln (Schalen/Kerngehäuse) handelt, enthält diese Biomasse hohe Pektingehalte (vgl. RÖMPP, 2016), die in ihrem chemisch-strukturellen Aufbau den Hemicellulosen ähneln (s. Abschnitt 2.1.2, ab S. 6). Er weist einen Ligningehalt von 20 Ma.-% (waf) auf, der im Bereich der Silagen liegt. Der HC\*-Gehalt ist mit 14,1 Ma.-% (waf) vergleichsweise niedrig und es bleibt ein vergleichsweise hoher unbestimmter Anteil bei beiden Stoffgruppenbestimmungsverfahren übrig (Rest1: 38 Ma.-% waf bzw. Rest2: 37,1 Ma.-% waf). Die hohen unbestimmbaren Anteile in Verbindung mit dem fast doppelt so hohem Glucose- gegenüber dem  $\alpha$ -Cellulosegehalt weisen ebenfalls auf das Vorhandensein weiterer Polysaccharide, z. B. der Pektine hin, deren Hauptbestandteil die  $\alpha$ -D-Galacturonsäure (Monomer: Glucose) darstellt.

Apfeltrester weist einen vergleichsweise geringen Aschegehalt von 4 Ma.-% (waf) auf und ordnet sich hinsichtlich seines Kaliumgehaltes im Bereich der halmgutartigen Biomassen ein. Seine physikalische Eigenschaften ähneln dem Sägerestholz SRH-FI und dem Gärrest GR1,

die beide eine hohe Rohdichte und eine geringe Porosität besitzen, was vermutlich auf die Pelletierung der Einsatzstoffe zurückzuführen ist.

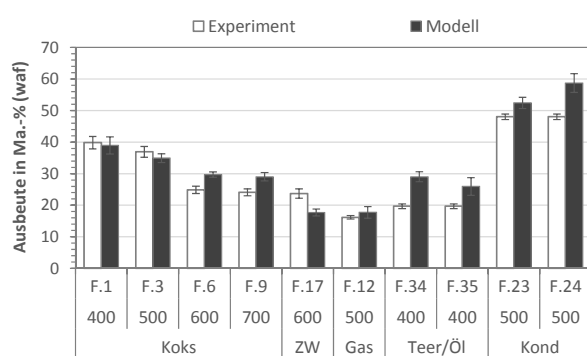
Der Apfeltrester stellt bezüglich seiner Eigenschaften keinen Ausreißer bei den verschiedenen Rohstoffparametern dar und weist somit eine gute Eignung für die Validierung der Regressionsgleichungen auf.

## Produktausbeuten

Die für die Pyrolyse von Apfeltrester zur Modellvalidierung herangezogenen Ausbeuten sind Tab. G.1 im Anhang G.1 zu entnehmen. Da für den Apfeltrester keine Versuchsdaten bei den Temperaturen 400, 500, 600 und 700 °C vorlagen, sondern jeweils bei Werten etwas unterhalb, wurden die Ausbeuten mittels Gl. (5.1) und den in Tab. D.20 bis Tab. D.23 im Anhang D.6 gegebenen Parametern berechnet.

Nachfolgend wird die Validierung der Produktausbeuten für die in Abschnitt 6.2.2 gegebenen Modellgleichungen dargestellt und diskutiert. Eine Gegenüberstellung der experimentellen Werte mit den weiteren in Tab. F.8 und Tab. F.9 im Anhang F.1 gegebenen Regressionsgleichungen findet sich in Abb. G.1 und Abb. G.2 im Anhang G.1.

Abb. 7.1 a. stellt die über Gl. (5.1) aus den experimentell ermittelten Ausbeuten berechneten Werte denen der Regressionsmodelle gegenüber. Die Fehlerbalken geben die Wiederholbarkeit der Experimente bzw. den mittleren Modellfehler an. Zur Einordnung von Gl. F.1 bis Gl. F.35 ist in Abb. 7.1 b. eine Übersicht zu den Variablen gegeben.



a) Experiment vs. Modell

	$T_{\text{Pyro}}$	Gleichung	Variablen
Koks	400 °C	F.1	O/C, $\rho_{\text{sch}}$ , suLIG
	500 °C	F.3	FB, Holo-C, $\alpha$ -C, Glu
	600 °C	F.6	FB, $x_{(Mg+Ca)}$ , Holo-C, $\alpha$ -C, Glu
	700 °C	F.9	FB, Holo-C, $\alpha$ -C, Glu
ZW	600 °C	F.17	HC*, Glu
Gas	500 °C	F.12	$x_{(Na+K)}$
Teer/Öl	400 °C	F.34	$x_{\text{kat}}$ , $\alpha$ -C, Holo-C**
	400 °C	F.35	$\alpha$ -C, Glu
Kondensat	500 °C	F.23	H/C, $x_{\text{kat}}$ , suLIG, Holo-C, Holo-C**, Glu
	500 °C	F.24	H/C, $x_{\text{kat}}$

b) Modellübersicht

**Abb. 7.1:** Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Ausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester. Gl. F.1– F.24 s. Tab. F.8 und Tab. F.9 im Anhang F.1

Die Vorhersagequalität der Modelle fällt sehr unterschiedlich aus. Innerhalb der Fehlerbereiche liegen die Ausbeuten für die Gleichungen F.1 und F.3 (Koks, 400 °C) und F.12 (Gas, 500 °C). Insbesondere bei den Ausbeuten an Teer/Öl- und Zersetzungswasser sowie Koks bei

höheren Temperaturen (600, 700 °C) als auch bei Kondensat nach Gl. F.24 treten prozentuale Abweichungen zwischen 20 und 32 % auf.

Die **Koksausbeuten** bei 600 und 700 °C werden durch Gl. F.6 bzw. Gl. F.9 um 4,8 bzw. 4,9 Ma.-% (waf) zu hoch bestimmt. Ein Vergleich mit weiteren Regressionsmodellen bei diesen Temperaturen (Gl. F.7, F.8 bzw. Gl. F.10, F.11) zeigt deutlich geringere Abweichungen zwischen 0,3 und 1,7 Ma.-% waf (s. Abb. G.1 a. im Anhang G.1). Die Unterschiede entstehen dabei infolge der Stoffgruppenzusammensetzung des Apfeltresters. Sowohl in Gl. F.6 als auch in Gl. F.9 führen die Variablen Holo-C, Glu und FB zur Verringerung der Koksausbeute. Da jedoch hohe unbestimmbare Anteile auftraten, die in diesen Variablen nicht berücksichtigt sind, aber ebenfalls einen Beitrag zur Freisetzung flüchtiger Bestandteile und somit zur Reduzierung des Koksanteils leisten, kommt es hier zur Überbestimmung. Die anderen Modelle hingegen basieren auf Holo-C\*\* (Gl. F.8 bzw. F.11) bzw. auf den Variablen suLIG und Holo-C (Gl. F.7 bzw. F.10), wobei suLIG die größeren Auswirkungen besitzt. Die Variable Holo-C\*\* beinhaltet den unbestimmbaren Anteil Rest1 und somit auch den Beitrag dieser Verbindungen zur Reduktion der Koksausbeute.

Besonders auffällig sind die starken Abweichungen für die Modelle zur Berechnung der **Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute** ( $\pm 4,3$  bis  $6,2$  Ma.-% waf), wobei Teer/Öl deutlich über- und Zersetzungswasser unterbestimmt wird. Für die Zersetzungswasserausbeute ergeben sich für alle Regressionsgleichungen zu geringe Werte. Die Abweichungen liegen bei 500 °C mit  $-8$  bis  $-11$  Ma.-% (waf) am höchsten (s. Abb. G.2 b. im Anhang G.1). Die besten Übereinstimmungen treten bei 400 und 700 °C auf, wobei die Abweichungen ( $-3,3$  bzw.  $-3,7$  Ma.-% waf) größer sind als der mittlere Modellfehler. Mögliche Gründe, die bei Apfeltrester zu dieser Unterbestimmung führen, können sein:

- Die Variablenkombination HC\*–Glu ist nicht geeignet, um die Wasserbildung aus dem vergleichsweise hohen Pektinteil (Galacturonsäuren) abzubilden. Die bessere Anpassung über die Variable Holo-C\*\* in Gl. F.14 als auch mit HC\* in Gl. F.19 bestätigt dies. (Anmerkung: Ähnlich hohe Wassergehalte erzielten [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) für die Pyrolyse von Traubentrester bei 500 °C.)
- Die experimentell bestimmten Werte liegen im Bereich der maximalen Zersetzungswasserausbeuten, welche bei den für die Regression verwendeten Datensätzen auftraten bzw. leicht darüber. Außerhalb der Variablenbereiche können höhere Abweichungen auftreten.
- Verglichen mit den anderen Einsatzstoffen zeigt AT einen atypischer Verlauf der Zersetzungswasserbildung mit einem Maximum bei 500 °C.

Bei der Teer/Öl-Ausbeute kommt es bei allen Modellen für 400 und 500 °C (außer nach Gl. F.34) zu einer Überbestimmung der Teer/Öl-Ausbeute (s. Abb. G.2 a. im Anhang G.1). Die auf der Variable  $x_{kat}$  basierenden Modelle nach Gl. F.37 und F.39 zeigen die größten

Abweichungen (11,3 bzw. 14,9 Ma.-% waf, entspricht 58 bzw. 71 %) und besitzen somit keine gute Prognoseeignung für die Teer/Öl-Ausbeute des Apfeltresters. Die weiteren Gleichungen bei 400 °C ergeben um 6 bis 9 Ma.-% (waf) höhere Werte. Ein möglicher Grund für die Überbestimmung der Werte ist das Fehlen einer Variable mit negativem Einfluss, die zur Reduzierung der Teer/Öl-Ausbeute führt. In den bestehenden Modellen ist nur  $x_{kat}$  mit negativem Vorzeichen enthalten, die Koeffizienten sind aber sehr niedrig. Eine weitere Ursache ist die vergleichsweise geringe Teer/Öl-Ausbeute bei 400 und 500 °C, die aus dem zweistufigen Zersetzungsverlauf resultiert (s. Abb. G.3 im Anhang G.1), weshalb lediglich 70 Ma.-% (waf) der maximal möglichen Menge bis zu diesen Temperaturen entbunden werden. Ein ähnlicher Ausbeuteverlauf ergab sich lediglich bei GR1. Die gute Prognose bei 700 °C zeigt, dass eine Vorhersage der maximal gebildeten Teer/Öl-Ausbeute möglich ist.

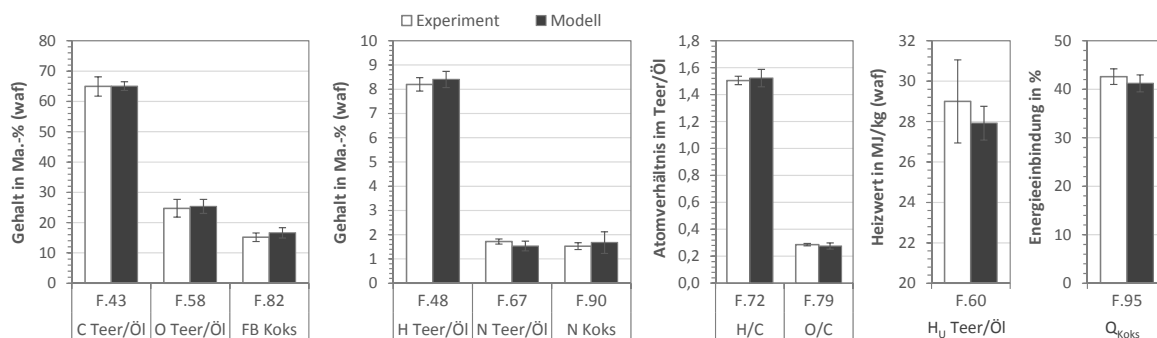
Die Regressionsgleichungen für 500 °C führen zu einer unterschiedlich starken Überbestimmung der **Kondensatausbeute** von 4,4–10,7 Ma.-% (waf), wobei die in Abb. 7.1 a. dargestellten Modelle die beiden Extremwerte (geringstes/höchstes Residuum) darstellen. In einem ähnlichen Bereich liegen auch die Werte nach Gl. F.28 (600 °C) und F.30 (700 °C). Da alle anderen Modelle bei 400 und 700 °C eine sehr gute Prognose mit Abweichungen zwischen 0,1 und 2,9 Ma.-% (waf) ( $\leq 6,5$  %) ermöglichen, liegt auch hier ein Zusammenhang mit dem zweistufigen Zersetzungsverlauf nahe. Eine weitere Ursache für die größeren Unterschiede zwischen Modell und Experiment bei 500 °C könnte auch der starke Einfluss der Variable H/C im Modell sein. Der Apfeltrester besitzt mit 1,55 einen Wert an der oberen Grenze der verwendeten Einsatzstoffe (ähnlich FSZ).

Die aufgestellten Regressionsgleichungen sind grundsätzlich in der Lage, eine gute Vorhersagequalität zu erreichen wenn es darum geht, die maximal möglichen Ausbeuten für die hier gegebenen Pyrolysebedingungen zu berechnen. Größere Abweichungen treten bei atypischen Entbindungsverläufen auf. Dies liegt jedoch daran, dass die Datenbasis für derartige Einsatzstoffe bei den hier vorliegenden Untersuchungen zu gering war. Verbesserungen der Prognosequalität sind somit bei einer Vergrößerung der Datenbasis speziell im Reststoffbereich zu erwarten. Weiterhin stellte sich heraus, dass Regressionsgleichungen mit gegensätzlich wirkenden Variablen zu einer besseren Vorhersage führen. Für die Prognose der Koks- und Teerausbeuten von Einsatzstoffen mit hohen unbestimmbaren Anteilen bei der Stoffgruppenbestimmung sollte auf Modelle zurückgegriffen werden, die diesen Gehalt berücksichtigen (z. B. über Holo-C\*\*).

## Produkteigenschaften

Die Validierung der Regressionsgleichungen für verschiedene Produkteigenschaften anhand der Ergebnisse zur Pyrolyse des Apfeltresters zeigt Abb. 7.2 exemplarisch für eine Pyrolysetemperatur von 600 °C. Es wurde je Parameter das Modell mit der besten Anpassung ausgewählt, falls mehrere vorhanden waren. Für die Produktzusammensetzung, exemplarisch dargestellt

am C-, H-, N- und O-Gehalt sowie dem H/C- und O/C-Atomverhältnis des Teer/Öl und am Flüchtig- und Stickstoffgehalt des Koks, ergeben sich vergleichsweise geringe Abweichungen zwischen Experiment und Modell. Die größten Unterschiede treten mit 9–11 % bei den Stickstoffgehalten im Teer/Öl und Koks sowie dem Flüchtigengehalt auf. Alle weiteren prozentualen Abweichungen liegen bei 0,2–3,7 %. Die prognostizierten Werte für die Eigenschaften befinden sich somit im Bereich der Wiederholbarkeit der Experimente. Lediglich beim Stickstoffgehalt im Teer/Öl ist der vorhergesagte Wert etwas geringer.



**Abb. 7.2:** Vergleich ausgewählter, experimentell bestimmter und berechneter Produkteigenschaften bei der Pyrolyse von Apfeltrester bei 600 °C. Gl. F.43–F.95 s. Tab. F.10 bis Tab. F.10 im Anhang F.1

Für den Teer/Öl-Heizwert ist grundsätzlich nur eine überschlägige Vorhersage möglich, da die mittleren Modellfehler etwa halb so groß sind wie die Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Werte. Infolge der höheren Standardabweichung bei den Versuchen liegt der prognostizierte Wert jedoch trotzdem innerhalb dieses Bereichs.

Auch für alle weiteren Modellgleichungen ergeben sich wenige extreme Residuen im Bereich von 20 bis 37 %. Diese treten bei Gl. F.76 und Gl. F.81 (O/C Teer/Öl 400 bzw. 700 °C), bei Gl. F.93 (E<sub>Koks</sub> 500 °C) und bei Gl. F.63 (N Teer/Öl 400 °C) auf. Parameterbezogen betrachtet weisen trotz des hohen Bestimmtheitsmaßes der Modellgleichungen die Stickstoffgehalte von Teer/Öl und Koks die größten prozentualen Abweichungen auf. Eine Zusammenfassung der Werte für alle in Tab. F.10 bis Tab. F.12 im Anhang F.1 aufgeführten Regressionsmodelle wird in Tab. G.3 bis Tab. G.5 im Anhang G.1 gegeben.

Für die Produkteigenschaften konnte anhand des Apfeltresters eine gute Prognosequalität der Modellgleichungen gefunden werden. Diese stellt bei vielen Produkteigenschaften ein wichtiges Kriterium dar, zumal die Werte oberhalb des Hauptzersetzungsbereiches eine vergleichsweise geringe Schwankungsbreite, insbesondere innerhalb einzelner Biomassegruppen, wie z. B. Holz oder Halmgütern, aufweisen. Nur durch eine gute Vorhersage lassen sich somit auch Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen richtig abbilden.



## 7.2 Validierung mit Literaturdaten zur Festbettpyrolyse

Eine Validierung der Regressionsmodelle mit anderen Literaturdaten zur Festbettpyrolyse stellte sich aus mehreren Gründen als schwierig heraus:

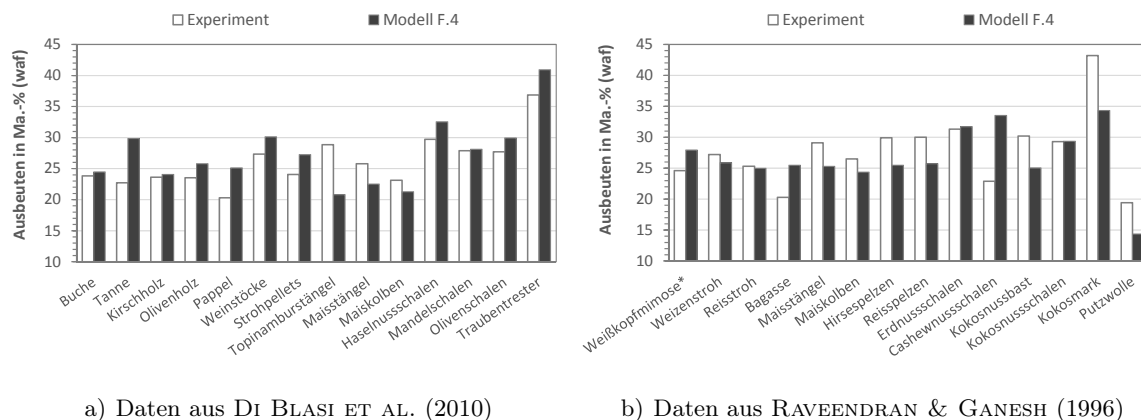
- Ein Hauptproblem stellt die Verfügbarkeit geeigneter Daten aus der Festbettpyrolyse dar, wobei die Ausbeuten von Kondensat bzw. Teer/Öl und Gas durch sekundäre Crackreaktionen der Teere nur wenig beeinflusst werden ( $\rightarrow A_{\text{Gas}}$  ca. 30–50 Ma.-% wf; vgl. [ATEŞ & IŞIKDAĞ, 2008](#); [RAVEENDRAN & GANESH, 1998](#)).
- Ein weiteres Problem liegt in der Verfügbarkeit der notwendigen Rohstoffparameter, welche für die Regressionsgleichungen benötigt werden. So finden sich häufig Stoffgruppenzusammensetzungen ohne Extraktstoffgehalte oder die Bestimmungsmethodik ist unklar. Daten zu anorganischen Elementgehalten fehlen oder die Stoffgruppenwerte werden nur aus anderen Literaturdaten übernommen. Ergebnisse zu den Gehalten der Polysaccharide nach [ASTM E1758-01 \(2008\)](#) finden sich nur in neueren Arbeiten.
- Häufig fehlt die Immediatanalyse der Einsatzstoffe. Der Aschegehalt ist jedoch für die Umrechnung der Daten auf den wasser- und aschefreien Zustand erforderlich, da die Regressionsmodelle auf diesen Daten beruhen.

Vergleichbare Datensätze einschließlich der Rohstoffparameter konnten lediglich für die **Koksausbeute bei 500 °C** nach Gl. F.4 (Variablen: suLIG, Holo-C) in den Arbeiten von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) und [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) gefunden werden. Die Untersuchungen von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) sind hinsichtlich der Prozessbedingungen gut mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten vergleichbar. Es handelt sich um Drop-In-Versuche einer Probenmenge von etwa 180 g mit Partikelgrößen von 5 bzw. 6 mm. Die angegebenen Schütt- und Rohdichten vergleichbarer Einsatzstoffe sind ähnlich. Die entstehenden flüchtigen Bestandteile werden über einen Stickstoffstrom aus dem Reaktor in Richtung Kondensation geleitet. Die Betthöhen schwanken in [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) aufgrund der unterschiedlichen Schüttdichten zwischen 100 und 330 mm und liegen somit in der Größenordnung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) verwendeten 10–25 g und platzierten diese in einem Probenschiffchen im auf 500 °C vorgeheizten Reaktor. Der Stickstoffstrom zum Spülen des Reaktors ist auf 500 °C vorgeheizt. Die entbundenen flüchtigen Verbindungen werden durch ein mehrstufiges Kondensationssystem geleitet.

Eine **Gegenüberstellung** der von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) und [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) ermittelten experimentellen Werte mit den über Gl. F.4 berechneten Ausbeuten gibt Abb. 7.3. Die Ausbeuten und notwendigen Rohstoffparameter wurden über die angegebenen Aschegehalte auf den wasser- und aschefreien Zustand umgerechnet. Eine Übersicht zu den verwendeten Werten für die Rohstoffparameter, die Modellwerte sowie die Residuen gibt Tab. G.6 im Anhang G. Hinsichtlich der Rohstoffparameter liegen außer dem Ligningehalt



der Putzwolle alle Werte innerhalb der in dieser Arbeit verwendeten Einsatzstoffe. Der Traubentrester befindet sich im Grenzbereich für die Holocellulose.



**Abb. 7.3:** Validierung der Regressionsmodelle mit Daten aus [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) und [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) am Beispiel der Koksasbeute bei 500 °C nach Gl. F.4

Extreme Abweichungen von 21–46 % treten dabei bei beiden Datensätzen auf. Dies betrifft Tanne, Topinamburstängel und Pappel bei [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) sowie die Cashewnusschalen, die Putzwolle, die Bagasse und das Kokosmark bei [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#). Alle weiteren Biomassen weichen zwischen 0,1 und 17 % ab. Besonders gute Prognosen lassen sich für Weizen- und Reisstroh, Erdnuss-, Kokosnuss- und Mandelschalen sowie Buchen- und Kirschholz erzielen. Interessant ist, dass die von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) erzielten Ausbeuten durch die Modelle in der Regel zu hoch berechnet werden, während bei den Daten aus [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) eher eine Unterbestimmung auftritt. Dies könnte bei [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) mit der Versuchsdurchführung in Zusammenhang stehen, wobei durch sekundäre Reaktionen der Teere hohe Gasausbeuten entstehen. Dies kann auch zur stärkeren Koksabildung durch Wiederanlagerung der Teere am Koks führen. Generell ergeben sich im Vergleich zu den Daten von [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#) größere Abweichungen ( $3,9 \pm 3,0$  Ma.-% waf) als bei den Ausbeuten von [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) ( $3,1 \pm 2,2$  Ma.-% waf).

Das Modell nach Gl. F.4 kann die grundsätzlichen Trends in der Koksasbeute zwischen verschiedenen Biomassen abbilden. Geringe Abweichungen ergeben sich insbesondere bei sehr vergleichbaren Versuchsbedingungen im Festbett. Für einige Einsatzstoffe scheint das Modell auf Basis des Lignin- und des Holocellulosegehaltes nicht gut geeignet zu sein, weshalb die Validierung anderer Modelle wünschenswert wäre, um zu überprüfen, welche Variablen zu besseren Vorhersagen führen.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Biomassepyrolyse ist ein Schlüsselprozess für die stoffliche und energetische Nutzung von nachwachsenden Energierohstoffen. Die technische Bedeutung umfasst die pyrolytische Zersetzung als Teilschritt anderer thermochemischer Konversionsprozesse und die Pyrolyse als Hauptprozess bei der thermochemischen Biomasseaufbereitung, der Holzkohle- und Flüssigproduktgewinnung. Dabei wird der Prozess und das Ergebnis der Biomassepyrolyse durch eine Vielzahl an rohstofflichen und verfahrenstechnischen Einflussfaktoren bestimmt. Eine quantitative Vorhersage von Produktausbeuten und Produkteigenschaften ist bisher nur sehr eingeschränkt möglich. Für die mathematische Beschreibung der Biomassepyrolyse existieren zwar verschiedene Ansätze, ein ganzheitliches, übertragbares Vorhersagemodell existiert jedoch nicht, zumal konsistente Datensätze für die Pyrolyse unter Berücksichtigung einer breiten Rohstoffbasis und Variation der Prozessparameter kaum verfügbar sind.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand darin Korrelationen zwischen rohstofflichen bzw. verfahrenstechnischen Einflussfaktoren und den Produktausbeuten sowie -eigenschaften aufzuzeigen, die Haupteinflussgrößen zu identifizieren und möglichst breit anwendbare Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeiten abzuleiten. Diese sollen Abschätzungen zu Produktausbeuten und -qualitäten für verschiedene Prozessbedingungen bzw. zur Eignung von Einsatzstoffen für bestimmte technische Anwendungen ermöglichen. Dafür war es notwendig konsistente Bilanzdatensätze zur Pyrolyse verschiedener Biomassen bereitzustellen.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine kleintechnische Festbettpyrolyseapparatur entwickelt, welche eine vollständige Bilanzierung und Gewinnung aller Produkte erlaubt, einen breiten Variationsbereich hinsichtlich der Prozessparameter aufweist und den Einfluss sekundärer Reaktionen in der Gasphase minimiert. Die Pyrolyseversuche wurden mit 26 biogenen Einsatzstoffen durchgeführt. Verwendet wurden verschiedene holz- und halmgutartige Biomassen, Silagen, eine Ölpflanze, biogene Verarbeitungsrückstände, Torf, entmineralisierte Biomassen sowie die Biopolymere in Form von Xylan, Fichtesulfitzellstoff und Alkali-Lignin.

Diese Biomassen wurden hinsichtlich brennstofftechnischer und physikalischer Eigenschaften sowie der Stoffgruppenzusammensetzung charakterisiert. Für die Ermittlung der Stoffgruppenzusammensetzung wurden neben den ethanollöslichen Extraktstoffen, der Gehalt an Hemicellulose über Delignifizierung, an  $\alpha$ -Cellulose über alkalische Hydrolyse der Hemicellulose und an säureunlöslichem Lignin über die saure Hydrolyse bestimmt. Am sauren Hydrolysat erfolgte zudem die Bestimmung der Gehalte an Zuckermonomeren. Als Referenzmaterialien für die Pyrolyseuntersuchungen wurden Fichtenholz in Form von Sägerestholz und Weizenstroh definiert. Bei den Prozessparametern wurde die Pyrolysetemperatur im Bereich von 200 bis 750 °C, die Aufheizrate zwischen 5 und 100 K/min, die Feststoffverweilzeit von 0 bis 30 min sowie die Partikelgröße bis 5 mm variiert. Die Ausbeuten an Koks, Gas, Zersetzungs-

wasser und Teer/Öl wurden erfasst und die einzelnen Pyrolyseprodukte brennstofftechnisch und der Koks zusätzlich hinsichtlich Porenstruktur und innerer Oberfläche charakterisiert. Auf dieser Basis wurden geschlossene Masse- und Elementbilanzen für jeden Versuchspunkt unter Anwendung einer geeigneten Bilanzierungsmethodik aufgestellt.

Die ermittelten konsistenten Datensätze bildeten die Grundlage für die Korrelationsuntersuchungen. Die weitere Vorgehensweise umfasste:

- die mathematische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten im gesamten Temperaturbereich für jeden Einsatzstoff durch nichtlineare Regression,
- die Korrelation der rohstofflichen Einflussgrößen mit den definierten Zielgrößen (Ausbeuten, Produktzusammensetzung, Heizwerte, Energieeinbindung, Kokeigenschaften) für definierte Pyrolysetemperaturen unter Anwendung der Rangkorrelationsmethode nach Spearman und der Produkt-Moment-Korrelation nach Pearson,
- die Identifizierung der stärksten Einflussparameter für jede Zielgröße,
- die Quantifizierung der Zusammenhänge für die Zielgrößen durch die Erstellung multipler Regressionsmodelle und deren Bewertung anhand von Bestimmtheitsmaß, Informationskriterium und mittleren Modellfehlern,
- die Ableitung der Prognoseeignung für die Regressionsgleichungen.

Die gewählten Einsatzstoffe repräsentieren eine große Bandbreite von nutzbaren Biomassen. Dem entsprechend variieren die ermittelten Rohstoffparameter. Vergleichsweise geringe Schwankungsbreiten ergeben sich für die Gehalte an C, H, O und Flüchtigen mit Variationskoeffizienten  $< 20\%$ . Die größten Unterschiede zeigen die verwendeten Biomassen hinsichtlich Gesamtgehalt an anorganischen Bestandteilen bzw. an potentiell katalytisch aktiven Elementen (Alkalien, Erdalkalien und Eisen) sowie hinsichtlich der Stoffgruppenzusammensetzung.

Unter den Prozessvariablen stellt die Pyrolysetemperatur erwartungsgemäß die dominierende Einflussgröße mit Abnahme der Koks- und Zunahme der Flüchtigenausbeute bei Temperaturerhöhung dar. Oberhalb von  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  kommt es durch sekundäre Reaktionen nur zu geringen Veränderungen bezüglich Produktausbeuten und -zusammensetzungen. Das häufig postulierte Maximum der Teer/Öl-Ausbeute wurde nicht festgestellt, weil anlagenbedingt eine unmittelbare Abführung der flüchtigen Bestandteile aus der heißen Reaktorzone erfolgt und damit nach Abschluss der Hauptzersetzung oberhalb von ca.  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Werte konstant bleiben.

Die Zersetzung der Biomassen lässt sich in zwei Temperaturbereiche einteilen, die die Beschreibung der temperaturabhängigen Ausbeuten mittels der zweistufigen Boltzmann-Funktion für den gesamten Temperaturbereich ermöglicht. Bei Einsatz der unterschiedlichen Biomassen liegt das Bestimmtheitsmaß der ermittelten Regressionsgleichungen bis auf einzelne Ausnahmen zwischen 0,950 und 0,999. Nicht abbilden lassen sich die geringen Ausbeuteveränderungen durch sekundäre Reaktionen.

Die Biopolymere verhalten sich bei der Pyrolyse unterschiedlich. Die Ligninpyrolyse findet in einem breiten Zersetzungsbereich zwischen 200 und 550 °C statt, ergibt hohe Koksausbeuten, wasserstoffreichere Teere/Öle und ein Pyrolysegas, in dem oberhalb von 500 °C H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> die dominierenden Verbindungen darstellen. Die Kokse aus dem verwendeten Prozesslignin weisen weder eine signifikante innere Oberfläche noch ein großes Porenvolumen auf. Cellulose und Xylan besitzen einen engeren Zersetzungsbereich, bilden große Mengen an Zersetzungswasser und die Pyrolyse ist bereits bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen. Die Gasausbeute ist bei der Xylanpyrolyse relativ hoch, wobei insbesondere CO<sub>2</sub>, CO und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Der entstehende Koks ist makroporös ohne signifikante Oberflächenentwicklung. Zellstoff ergibt die höchste Teer/Öl-Ausbeute, diese geht jedoch mit einer hohen Sauerstoffeinbindung einher. Der Zellstoffkoks zeichnet sich durch eine hohe spezifische innere Oberfläche und ein gut ausgebildetes Mikroporenvolumen aus.

Das jeweils in der Biomasse dominierende Biopolymer beeinflusst wesentliche Zielgrößen, wie die Produktausbeuten, die molare Elementverteilung, die Koks zusammensetzung und die Gaszusammensetzung. Deshalb ist eine Abschätzung des Pyrolyseverhaltens von Biomassen mit ähnlichen Stoffgruppenzusammensetzungen möglich. Die Bewertung erfolgte anhand von ternären Diagrammen, die in Kombination mit den temperaturabhängigen Regressionsgleichungen für die Produktausbeuten eine Nutzung der experimentell ermittelten Datensätze für:

- die Identifizierung einer geeigneten Pyrolysetemperatur bei Vorgabe der Ausbeute bzw. einer bestimmten Zusammensetzung des Zielprodukts für einen konkreten Einsatzstoff oder
- die Auswahl eines geeigneten Einsatzstoffes und der Pyrolysetemperatur bei Vorgabe der Ausbeute bzw. einer bestimmten Zusammensetzung des Zielprodukts erlauben.

Neben der Stoffgruppenzusammensetzung konnten bei den rohstofflichen Einflussfaktoren die Gehalte an Alkalien bzw. Kalium sowie der Gesamtgehalt an potentiell katalytisch aktiven Bestandteilen (Na, K, Mg, Ca, Fe) als Haupteinflussgrößen identifiziert werden. Korrelationen ergeben sich auch für brennstofftechnische Eigenschaften, wobei neben dem Flüchtigen- und dem Aschegehalt, das O/C- und seltener das H/C-Atomverhältnis signifikant sind.

Auf der Basis der Korrelationsuntersuchungen können folgende Hauptaussagen zu rohstofflichen Einflussfaktoren getroffen werden:

- Besonders starke Korrelationen im gesamten Temperaturbereich und mit vielen Parametern ergaben sich für die Ausbeuten an Koks, Kondensat und Zersetzungswasser, die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung, die Bildung von CO und CO<sub>2</sub> sowie für die spezifische innere Oberfläche, das Gesamt- und Mikroporenvolumen und den Stickstoffgehalt der Kokse. Die stärksten Zusammenhänge bestehen i. d. R. am Ende des Hauptbildungsbereiches des jeweiligen Produktes.

- Schwache bis mäßig starke Abhängigkeiten bestehen hingegen für die Gas- und Teer/Öl-Ausbeute, die Koks zusammensetzung, das Makroporenvolumen der Koks, den Gasheizwert sowie die Energieeinbindung im Teer/Öl und im Koks.
- Die CH<sub>4</sub>-Ausbeute und der Kohlenstoffgehalt im Koks zeigen keinen Zusammenhang mit rohstofflichen Parametern.
- Bei einigen Parametern treten Korrelationen nur in bestimmten Temperaturbereichen auf. Dazu gehören die Ausbeute an H<sub>2</sub> und gesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas, der Flüchtigen- und der Wasserstoffgehalt im Koks, der Teer/Öl-Heizwert und die Energieeinbindung im Teer/Öl sowie die Reaktionsenthalpie als Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien von Produkten und Edukten.

Die gefundenen Korrelationen können unter Berücksichtigung der Vorgänge bei der Biomassepyrolyse weitestgehend mechanistisch begründet werden.

Die Auswahl der Regressionsmodelle (Variablenkombinationen) erfolgte unter der Prämisse eines niedrigen mittleren quadratischen Fehlers, eines hohen korrigierten Bestimmtheitsmaßes und eines niedrigen Informationskriteriums. Das bedeutet, es musste ein Kompromiss aus geringer Parameteranzahl und guter Anpassung gefunden werden.

Für die Produktausbeuten konnten 42 Regressionsgleichungen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen identifiziert werden. Die dominierenden Parameter in den Gleichungen zur mathematischen Beschreibung der Produktausbeuten sind die Gehalte an Glucan, katalytisch aktiven Elementen, Lignin, Holo- und  $\alpha$ -Cellulose.

Die Bewertung der Modelle erfolgte nicht ausschließlich anhand des Bestimmtheitsmaßes, sondern auch unter Berücksichtigung des mittleren absoluten bzw. prozentualen Modellfehlers in Verbindung mit der Schwankungsbreite der anzupassenden Werte und dem experimentellen Fehler. Die beste Anpassung wurde für die Koks- und Kondensatausbeuten erreicht. Bei den gebildeten Zersetzungswasser- und Teer/Öl-Mengen liegen die mittleren Modellfehler höher und für die Gasausbeute konnten lediglich bei 500 °C zwei Gleichungen identifiziert werden. Bei der Koks- und Zersetzungswasserausbeute nehmen die mittleren Modellfehler bei höheren Temperaturen ab. Generelle Zusammenhänge zwischen auftretenden Abweichungen und bestimmten Biomassegruppen bzw. Einsatzstoffen mit vergleichbaren Eigenschaften wurden nicht festgestellt, was auf eine gute Modellauswahl hindeutet.

Für die Produkteigenschaften konnten 56 Regressionsgleichungen ermittelt werden, welche in der Lage sind die folgenden Parameter bei verschiedenen Temperaturen zu beschreiben:

- Teer/Öl-Elementarzusammensetzung: C, H, N, O, O/C, H/C
- Koks zusammensetzung: Flüchtige, H, N
- Teer/Öl-Heizwert
- Energieeinbindung im Koks

In den Regressionsgleichungen treten die Gehalte an Holocellulose, der Gesamtgehalt an potentiell katalytisch aktiven Bestandteilen, der Gehalt an Alkalien und Erdalkalien sowie an Kalium am häufigsten auf. Die Produktzusammensetzungen, insbesondere von Teer/Öl werden somit maßgeblich durch die Abbauprodukte der Polysaccharide Hemicellulose und Cellulose sowie der Veränderung des Produktspektrums durch katalytische Effekte bestimmt.

Bei der Validierung verschiedener Regressionsgleichungen für die Produktausbeuten anhand der Daten von Apfeltrester, konnte eine gute Vorhersage für die Koks, die Gas- und die Kondensatausbeute bei verschiedenen Temperaturen erzielt werden, wobei die Prognosequalität stark von der verwendeten Gleichung abhängt. Für die Teer/Öl-Zusammensetzung, den Teer/Öl-Heizwert, die Koks-Zusammensetzung (Flüchtige, N) und die Energieeinbindung im Koks wurde eine sehr gute Prognosequalität erreicht.

Eine Validierung der Regressionsmodelle mit Datensätzen aus der Literatur konnte nur teilweise erfolgen, weil passende Datensätze, welche die notwendigen Rohstoffparameter in Verbindung mit den Produktausbeuten und -eigenschaften beinhalteten, nicht verfügbar sind. Die Literaturdaten zur Koks-Zusammensetzung aus der Festbettpyrolyse diverser Biomassen, u. a. verschiedene Hölzer, Stroh, Nussschalen und biogene Reststoffe, wurden mit den berechneten Werten verglichen und weitestgehend eine gute Anpassung mit einem mittleren absoluten Modellfehler von 3,1 bzw. 3,9 Ma.-% (waf) erreicht. Sehr gute Prognosen ergaben sich für Nussschalen, Weizen- und Reisstroh sowie verschiedene Hölzer. Besonders hohe Differenzen traten bei Tanenholz und Cashewnussschalen sowie Kokosmark und Topinamburstängeln auf. Der Trend hinsichtlich der Unterschiede in der Koks-Zusammensetzung zwischen verschiedenen Biomassen wird durch das Modell gut abgebildet.

Die mathematische Beschreibung der Ausbeuten und bestimmter Produkteigenschaften über Regressionsgleichungen auf Grundlage von Rohstoffparametern stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, um die für definierte Bedingungen maximalen Ausbeuten vorherzusagen. Dies ermöglicht eine Abschätzung zur Einsatzeignung von Biomasse bzw. biogenen Reststoffen für verschiedene Anwendungszwecke. Grundsätzlich wäre die Entwicklung einfacher Gleichungen mit wenigen, einfach bestimmbar und standardisierten Parametern erstrebenswert. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Ein-Variablen-Modelle die Trends zwischen den Biomassen aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Pyrolyseverhalten und Rohstoffparametern häufig nicht richtig wiedergeben können. Für robuste Modelle sind somit mindestens zwei unabhängige Modellparameter mit idealerweise gegensätzlichem Einfluss notwendig. Rohstoffseitig wäre zudem eine einfache und auf ein breites Spektrum an Biomassen und biogenen Reststoffen anwendbare Bestimmungsmethodik für die chemisch-strukturellen Parameter erforderlich, um vergleichbare Stoffgruppenzusammensetzungen zu ermitteln.

Um die Regressions- und die Prognosequalität der Modelle zu verbessern bzw. deren Anwendung zu erweitern sind folgende Anpassungen möglich:

- weitere Validierung der Gleichungen mit internen Datensätzen und Ableitung von Empfehlungen, welche Gleichungen gute Vorhersagen für bestimmte Rohstoffgruppen liefern
- Erweiterung der Datenbasis im Hinblick auf biogene Reststoffe (lignocellulosebasiert), um die gesamte Bandbreite an Rohstoffzusammensetzungen stärker zu repräsentieren und den starken Einfluss einzelner Extremwerte auf die Regressionsmodelle zu verringern
- Erstellung von Regressionsmodellen für die spezifische innere Oberfläche und das Mikroporenvolumen der Kokse (ab 600 °C), da diese ebenfalls starke Korrelationen mit Rohstoffparametern zeigen, aber aufgrund der unvollständigen Datensätze nicht für die Regression herangezogen wurden
- Integration der Wärmeleitfähigkeit als Parameter, um dem Wärmetransporteinfluss bei tiefen Temperaturen Rechnung zu tragen.

Die bestehenden Datensätze bieten weiterhin Potential für die Nutzung komplexerer statistischer Auswerteverfahren, wie z. B. von Künstlichen Neuronalen Netzen.

Zur weiteren Nutzung der in dieser Arbeit erzeugten Daten ist die Entwicklung einer Toolbox sinnvoll, der die experimentellen Datensätze sowie die rohstoff- und temperaturabhängigen Regressionsgleichungen zugrunde liegen. Diese sollte für verschiedene Vorhersagen zu Produktausbeuten und -eigenschaften beim Einsatz konkreter Biomassen oder auch in umgekehrter Richtung genutzt werden können.

## Literatur

- Acikgoz, C. und Kockar, O. M. (2007): Flash pyrolysis of linseed (*Linum usitatissimum* L.) for production of liquid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78:406–412.
- Adler, E. (1977): Lignin chemistry – past, present and future. *Wood Science & Technology*, 11:169–218.
- Aguado, R., Olazar, M., San José, M. J., Aguirre, G. und Bilbao, J. (2000): Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6):1925–1933.
- Aguar, L., Márquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sánchez, J. L. und Arauzo, J. (2008): Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1):124–130.
- Ahlgren, P. A. und Goring, D. A. I. (1971): Removal of Wood Components During Chlorite Delignification of Black Spruce. *Canadian Journal of Chemistry*, 49:1272–1275.
- Ahmed, A., Pakdel, H., Roy, C. und Kaliaguine, S. (1989): Characterization of the solid residues of vacuum pyrolysis of populus tremuloides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14:281–294.
- Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Salmi, T., Hupa, M. und Murzin, D. Y. (2007): Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor Influence of the Acidity of H-Beta Zeolite. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5):473–480.
- Alén, R., Kuoppala, E. und Oesch, P. (1996): Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36(2):137–148.
- Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S. und Grønli, M. (2000): Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11):4024–4031.
- Antal Jr., M. J. (1983): Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose- and Kraft Lignin-Derived Volatile Matter. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22:366–375.
- Antal Jr., M. J. und Várhegyi, G. (1995): Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34:703–717.
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. und Pütün, A. E. (2007): Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, 86(12-13):1892–1899.



- Arin, G. und Demirbas, A. (2004): Mathematical Modeling the Relations of Pyrolytic Products from Lignocellulosic Materials. *Energy Sources*, 26:1023–1032.
- Arpiainen, V. und Lappi, M. (1989): Products from the flash pyrolysis of peat and pine bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16:355–376.
- Asadullah, M., Zhang, S. und Li, C.-Z. (2010): Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. *Fuel Processing Technology*, 91(8):877–881.
- ASTM E 1690-08 (2008): Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass. ASTM International.
- ASTM E1757-01 (2008): Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis. ASTM International.
- ASTM E1758-01 (2008): Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by HPLC.
- Ateş, F. und Erginel, N. (2012): The regression analysis of fast pyrolysis product yields and determination of product quality. *Fuel*, 102:681–690.
- Ateş, F. und Işıkdag, M. A. (2008): Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. *Energy & Fuels*, 22(3):1936–1943.
- Ateş, F., Pütün, A. E. und Pütün, E. (2006): Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. *Fuel*, 85(12-13):1851–1859.
- Ateş, F., Pütün, E. und Pütün, A. E. (2004): Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:779–790.
- Azeez, A. M., Meier, D., Odermatt, J. und Willner, T. (2010): Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 24(3):2078–2085.
- Babu, B. V. und Chaurasia, A. S. (2004): Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. *Chemical Engineering Science*, 59:1999–2012.
- Balat, M. (2008): Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(7):620–635.
- Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J. und Shafer, K. H. (2001): Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel*, 80(12):1757–1763.
- Bassilakis, R., Carangelo, R. M. und Wójtowicz, M. A. (2001): TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. *Fuel*, 80:1765–1786.

- Beaumont, O. und Schwob, Y. (1984): Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(4):637–641.
- Berndt, C. (2016a): Gaschromatografisch erfassbare Verbindungen in Biomassepyrolyseölen – Ergebnisse aus Messungen mittels Py-GC-FID/MS an Fichtenholz, Miscanthus und Weizenstroh – Temperaturabhängige Freisetzung. Persönliche Mitteilung am 27.10.2016.
- Berndt, C. (2016b): Optimierte Methoden für die Stoffgruppenbestimmung von Biomassen mittels Delignifizierung/alkalischer Hydrolyse und zur sauren Hydrolyse kombiniert mit der Bestimmung von Zuckermomeren mittels HPLC. Persönliche Mitteilung am 20.01.2016.
- Biagini, E. und Tognotti, L. (2014): A Generalized Procedure for the Devolatilization of Biomass Fuels Based on the Chemical Components. *Energy & Fuels*, 28(1):614–623.
- Boroson, M. L., Howard, J. B., Longwell, J. P. und Peters, W. A. (1989): Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. *AIChE Journal*, 35(1):120–128.
- Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T. und Antal, M. J. (2007): Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal †. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(18):5954–5967.
- Bradbury, A. G. W., Sakai, Y. und Shafizadeh, F. (1979): A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 23:3271–3280.
- Bradley, L. C., Miller, S. F., Miller, B. G. und Tillman, D. A. (2011): A Study on the Relationship between Fuel Composition and Pyrolysis Kinetics. *Energy & Fuels*, 25(5):1989–1995.
- Brebu, M., Tamminen, T. und Spiridon, I. (2013): Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:531–539.
- Brown, A. L., Dayton, D. C., Nimlos, M. R. und Daily, J. W. (2001): Design and Characterization of an Entrained Flow Reactor for the Study of Biomass Pyrolysis Chemistry at High Heating Rates. *Energy & Fuels*, 15(5):1276–1285.
- Bru, K., Blin, J., Julbe, A. und Volle, G. (2007): Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2):291–300.
- Bryers, R. W. (1996): Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22(1):29–120.

- Caballero, J. A., Font, R. und Marcilla, A. (1997): Pyrolysis of Kraft lignin: yields and correlations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39(2):161–183.
- Caffall, K. H. und Mohnen, D. (2009): The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 344(14):1879–1900.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. und Chambat, G. (2009): Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100(1):292–298.
- Cai, J., He, F. und Yao, F. (2007): Nonisothermal nth-order DAEM equation and its parametric study – use in the kinetic analysis of biomass pyrolysis. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(4):949–956.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.-M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F. und Aymonier, C. (2011): Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35(1):298–307.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. und Wall, T. F. (2004): Influence of the pyrolysis conditions on the structural and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 83:2139–2150.
- Chan, W.-C. R., Kelbon, M. und Krieger-Brockett, B. (1988): Single-Particle Biomass Pyrolysis: Correlation of reaction products with Process Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27:2261–2275.
- Chayaporn, S., Sungasuk, P., Sunphorka, S., Kuchonthara, P., Piumsomboon, P. und Charlomsinsuwan, B. (2015): Evaluation of biomass component effect on kinetic values for biomass pyrolysis using simplex lattice design. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(6):1081–1093.
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z. und Spliethoff, H. (2003): Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management*, 44:1875–1884.
- Chen, H., Chen, X., Qiao, Z. und Liu, H. (2016): Release and transformation behavior of Cl during pyrolysis of torrefied rice straw. *Fuel*, 183:145–154.
- Chen, H., Wang, Y., Xu, G. und Yoshikawa, K. (2012): Fuel-N Evolution during the Pyrolysis of Industrial Biomass Wastes with High Nitrogen Content. *Energies*, 5(12):5418–5438.
- Chen, M.-Q., Wang, J., Zhang, M.-X., Zhu, X.-F., Min, F.-F. und Tan, Z.-C. (2008): Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1):145–150.

- Chen, Y., Charpenay, S., Jensen, A., Wójtowicz, M. A. und Serio, M. A. (1998): Modeling of biomass pyrolysis kinetics. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1):1327–1334.
- Chen, Y., Yang, H., Yang, Q., Hao, H., Zhu, B. und Chen, H. (2014): Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation. *Bioresource Technology*, 156:70–77.
- Commandré, J.-M., Lahmidi, H., Salvador, S. und Dupassieux, N. (2011): Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products. *Fuel Processing Technology*, 92(5):837–844.
- Couhert, C., Commandré, J.-M. und Salvador, S. (2009a): Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950 °C. *Biomass and Bioenergy*, 33(2):316–326.
- Couhert, C., Commandre, J.-M. und Salvador, S. (2009b): Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel*, 88:408–417.
- Şensöz, S. (2003): Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. *Bioresource Technology*, 89:307–311.
- Şensöz, S. und Can, M. (2002): Pyrolysis of Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Chips: 1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Product Yields. *Energy Sources*, 24:347–355.
- Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Granata, S., Migliavacca, G., Pierucci, S., Ranzi, E. und Sommariva, S. (2007a): A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization - Note 2. Detailed kinetics of volatile species. In: Ragucci, R. (Hrsg.), *Proceedings of 30th Combustion Meeting*, Neapel.
- Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Granata, S., Migliavacca, G., Ranzi, E. und Sommariva, S. (2007b): A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization. Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin. In: Ragucci, R. (Hrsg.), *Proceedings of 30th Combustion Meeting*, Neapel.
- Demirbaş, A. (1999): Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil. *Energy*, 24(2):141–150.
- Demirbaş, A. (2006a): Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76:285–289.
- Demirbaş, A. (2006b): Production and Characterization of Bio-Chars from Biomass via Pyrolysis. *Energy Sources Part A*, 28(5):413–422.

- Demirbaş, A. H., Sahin-Demirbas, A. und Demirbas, A. (2004): Liquid fuels from agricultural residues via conventional pyrolysis. *Energy Sources*, 26:821–827.
- Di Blasi, C. (2002): Modeling Intra- and Extra-Particle Processes of Wood Fast Pyrolysis. *AIChE Journal*, 48(10):2386–2397.
- Di Blasi, C. (2008): Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34:47–90.
- Di Blasi, C., Branca, C. und D’Errico, G. (2000): Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica Acta*, 364:133–142.
- Di Blasi, C., Branca, C. und Galgano, A. (2010): Biomass Screening for the Production of Furfural via Thermal Decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6):2658–2671.
- Di Blasi, C., Branca, C., Santoro, A. und Hernandez, E. G. (2001): Pyrolytic Behavior and Products of Some Wood Varieties. *Combustion and Flame*, 124:165–177.
- Di Blasi, C., Galgano, A. und Branca, C. (2009): Effects of Potassium Hydroxide Impregnation on Wood Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(2):1045–1054.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C. und Rea, G. (1999): Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 38:2216–2224.
- Di Nola, G. (2007): *Biomass fuel characterization for NO<sub>x</sub> emissions in Co-firing applications*. Doktorarbeit, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande.
- Diebold, J. P. (2000): A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. Technischer Bericht NREL/SR-570-27613, NREL National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
- DIN 51005 (2005): Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 51005 (2005-08-00): Thermische Analyse (TA) – Begriffe. Beuth-Verlag, Berlin. 00.08.2005.
- DIN EN ISO 17225-1 (2014): Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 17225-1 (2014-09-00): Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen (ISO 17225-1:2014); Deutsche Fassung EN ISO 17225-1:2014. Beuth-Verlag, Berlin. 00.09.2014.
- Dupont, C., Commandré, J.-M., Gauthier, P., Boissonnet, G., Salvador, S. und Schweich, D. (2008): Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K. *Fuel*, 87(7):1155–1164.

- Ebringerová, A., Hromádková, Z. und Heinze, T. (2005): Hemicellulose. In: Heinze, T. (Hrsg.), *Polysaccharides I*, Band 186 der Reihe *Advances in Polymere Science*, Seiten 1–67. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Ek, M., Gellerstedt, G. und Henriksson, G. (2009): *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Band 1 der Reihe *Pulp and Paper Chemistry and Technology*. Walter de Gruyter, Inc., Berlin.
- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N. und Jones, J. M. (2008): The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87(7):1230–1240.
- Faix, O., Jakab, E., Till, F. und Székely, T. (1988): Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by thermogravimetry-mass-spectrometry. *Wood Science & Technology*, 22:323–334.
- Fengel, D. und Wegener, G. (2003): *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, Remagen.
- Ferdous, D., Dalai, A. K., Bej, S. K. und Thring, R. W. (2002): Pyrolysis of Lignins: Experimental and Kinetics Studies. *Energy & Fuels*, 16:1405–1412.
- Fletcher, T. H., Pond, H. R., Webster, J., Wooters, J. und Baxter, L. L. (2012): Prediction of Tar and Light Gas during Pyrolysis of Black Liquor and Biomass. *Energy & Fuels*, 26(6):3381–3387.
- Freudenberg, K. und Neish, A. C. (1968): *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl.
- Funazukuri, T., Hudgins, R. R. und Silveston, P. L. (1986): Product distribution in pyrolysis of cellulose in a microfluidized bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9:139–158.
- Funazukuri, T., Hudgins, R. R. und Silveston, P. L. (1988): Product yield correlations for cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 13:103–122.
- Garcia-Perez, Ma., Wang, X. S., Shen, J., Rhodes, M. J., Tian, F., Lee, W.-J., Wu, H. und Li, C.-Z. (2008): Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6):1846–1854.
- Ghashghaee, M. (2015): Predictive correlations for thermal upgrading of petroleum residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115:326–336.
- Glazer, A. W. und Nikaido, H. (1995): *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. W. H. Freeman, New York, San Francisco.

- Gomez-Barea, A., Nilsson, S., Vidal Barrero, F. und Campoy, M. (2010): Devolatilization of wood and wastes in fluidized bed. *Fuel Processing Technology*, 91(11):1624–1633.
- Grant, D. M. und Pugmire, R. J. (1989): Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. *Energy & Fuels*, 3:175–186.
- Groot, W. F. de und Shafizadeh, F. (1984): The influence of exchangeable cations on the carbonization of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 6:217–232.
- Hajaligol, M. R., Howard, J. B., Longwell, J. P. und Peters, W. A. (1982): Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(3):457–465.
- Hansen, B. (2015): *Qualitative und quantitative Analyse von Ligninen verschiedener Quellen bzw. Aufschlussverfahren für einen Einsatz als biobasierten Chemierohstoff und polymeres Material*. Doktorarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus-Senftenberg.
- Hartmann, H., Böhm, T. und Maier, L. (2000): Naturbelassene biogene Festbrennstoffe: umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichkeiten. Technischer Bericht Materialien Nr. 54, Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München.
- Hashimoto, K., Hasegawa, I., Hayashi, J. und Mae, K. (2011): Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content. *Fuel*, 90(1):104–112.
- He, F., Yi, W. und Zha, J. (2009a): Measurement of the heat of smoldering combustion in straws and stalks by means of simultaneous thermal analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33(1):130–136.
- He, R., Ye, X. P., English, B. C. und Satrio, J. A. (2009b): Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. *Bioresource Technology*, 100:5305–5311.
- Hoekstra, E., van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A. und Hogendoorn, K. J. A. (2012): Fast pyrolysis in a novel wire-mesh reactor: Design and initial results. *Chemical Engineering Journal*, 191:45–58.
- Horne, P. A. und Williams, P. T. (1996): Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9):1051–1059.
- Hosoya, T., Kawamoto, H. und Saka, S. (2007a): Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80:118–125.
- Hosoya, T., Kawamoto, H. und Saka, S. (2007b): Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78:328–336.

- IFA-DGUV (2016): *Gefahrstoffinformationssystem (GESTIS): Stoffe: Aceton, 2-Propanol, Tetrahydrofuran, Toluol, Ammoniak*. URL: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu> Stand: 19.09.2016. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e. V. (IFA-DGUV), Sankt Augustin.
- Jakab, E., Faix, O. und Till, F. (1997): Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41:171–186.
- Jarvis, M. W., Haas, Thomas J., Donohoe, B. S., Daily, J. W., Gaston, K. R., Frederick, W. J. und Nimlos, M. R. (2011): Elucidation of Biomass Pyrolysis Products Using a Laminar Entrained Flow Reactor and Char Particle Imaging. *Energy & Fuels*, 25(1):324–336.
- Jendoubi, N., Broust, F., Commandre, J. M., Mauviel, G., Sardin, M. und Lédé, J. (2011): Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1):59–67.
- Jong, W. de, Di Nola, G., Venneker, B. C. H., Spliethoff, H. und Wójtowicz, M. A. (2007): TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: Determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NOx precursors. *Fuel*, 86(15):2367–2376.
- Julien, S., Chornet, E., Tiwari, P. K. und Overend, R. P. (1991): Vacuum pyrolysis of cellulose: Fourier transform infrared characterization of solid residues, product distribution and correlations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19:81–104.
- Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H. (2009): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl.
- Keown, D. M., Favas, G., Hayashi, J.-I. und Li, C.-Z. (2005): Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash. *Bioresource Technology*, 96(14):1570–1577.
- Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B. und Capart, R. (2005): Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, 157(1-3):48–56.
- Kim, K. H., Bai, X., Rover, M. E. und Brown, R. C. (2014): The effect of low-concentration oxygen in sweep gas during pyrolysis of red oak using a fluidized bed reactor. *Fuel*, 124:49–56.
- Kirkby, E. (2012): Introduction, Definition and Classification of Nutrients. In: Marschner, P. (Hrsg.), *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, Seiten 1–5. Academic Press, London.



- Kleen, M. und Gellerstedt, G. (1995): Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35:15–41.
- Knudsen, J. N., Jensen, P. A. und Dam-Johansen, K. (2004): Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. *Energy & Fuels*, 18(5):1385–1399.
- Kornmayer, C. (2009): *Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Schneltpyrolyse von Lignocellulose im Doppelschnecken-Mischreaktor*. Doktorarbeit, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe.
- Krzack, S. (1997): *Rohstoffliche und verfahrenstechnische Einflussfaktoren auf die Aktivkohlenherstellung aus Braunkohle*. Doktorarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- Kumar, A. und Mann, R. S. (1982): Pyrolysis of poplar bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4:219–226.
- Lai, W.-C. und Krieger-Brockett, B. (1993): Single Particle Refuse-Derived Fuel Devolatilization: Experimental Measurements of Reaction Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32:2915–2929.
- Le Brech, Y., Jia, L., Cissé, S., Mauviel, G., Brosse, N. und Dufour, A. (2016): Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117:334–346.
- Lee, K.-H., Kang, B.-S., Park, Y.-K. und Kim, J.-S. (2005): Influence of Reaction Temperature, Pretreatment, and a Char Removal System on the Production of Bio-oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed. *Energy & Fuels*, 19:2179–2184.
- Lehto, J. (2007): Determination of kinetic parameters for Finnish milled peat using drop tube reactor and optical measurement techniques. *Fuel*, 86:1656–1663.
- Lewis, A. D. und Fletcher, T. H. (2013): Prediction of Sawdust Pyrolysis Yields from a Flat-Flame Burner Using the CPD Model. *Energy & Fuels*, 27(2):942–953.
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X. und Yang, H. (2007): Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 21:2398–2407.
- Li, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L. und Yu, G. (2014): Study on co-pyrolysis characteristics of rice straw and Shenfu bituminous coal blends in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 155:252–257.

- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. und Lu, Q. (2004): Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85:1201–1211.
- Li, X. H., Fan, Y. S., Cai, Y. X., Zhao, W. D. und Yin, H. Y. (2013): Optimization of Biomass Vacuum Pyrolysis Process Based on GRNN. *Applied Mechanics and Materials*, 411-414:3016–3022.
- Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z. und Cen, K. (2008): Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1):170–177.
- Ma, Z., Sun, Q., Ye, J., Yao, Q. und Zhao, C. (2016): Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117:116–124.
- Mahinpey, N., Murugan, Pu., Mani, T. und Raina, R. (2009): Analysis of Bio-Oil, Biogas, and Biochar from Pressurized Pyrolysis of Wheat Straw Using a Tubular Reactor. *Energy & Fuels*, 23(5):2736–2742.
- Mani, T., Murugan, P. und Mahinpey, N. (2011): Pyrolysis of Oat Straw and the Comparison of the Product Yield to Wheat and Flax Straw Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 25(7):2803–2807.
- Manyà, J. J. (2012): Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental science & technology*, 46(15):7939–7954.
- Mesaperez, J., Cortez, L., Rocha, J., Brossardperez, L. und Olivaresgomez, E. (2005): Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 86(5):565–575.
- Meyer, B. (1999): Herstellung von Aktivkohle auf Basis Braunkohle und Abfallprodukte (Bio-produkte) – Bedeutung der Rohstoffeigenschaften für die Aktivkohlequalität. Technischer Bericht Technische Forschung Kohle EUR 17149 DE, Europäische Kommission, Generaldirektion Energie, Luxemburg.
- Milosavljevic, I., Oja, V. und Suuberg, E. M. (1996): Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35:653–662.
- Mok, W. S.-L. und Antal Jr, M. J. (1983): Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heat of reaction of cellulose pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 68:165–186.
- Moldoveanu, Ș. (1998): *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*, Band 20 der Reihe *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Elsevier, Amsterdam and New York, 1. Aufl.

- Mullen, C. A., Boateng, A. A., Goldberg, N. M., Lima, I. M., Laird, D. A. und Hicks, K. B. (2010): Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 34(1):67–74.
- Müller-Hagedorn, M. und Bockhorn, H. (2007): Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79:136–146.
- Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L. und Müller, U. (2003): A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69:231–249.
- Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F. und Kozinski, J. A. (2016): Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. *Waste and Biomass Valorization*, 7(2):201–235.
- Naqvi, S. R., Uemura, Y. und Yusup, S. (2014): Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106:57–62.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L. und Gómez-Barea, A. (2011): Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5):611–630.
- Nik-Azar, M., Hajaligol, M. R., Sohrabi, M. und Dabir, B. (1997): Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. *Fuel Processing Technology*, 51:7–17.
- Niksa, S. (2000): Predicting the rapid devolatilization of diverse forms of biomass with bio-flashchain. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2727–2733.
- Niksa, S. (2013): Predicting Detailed Products of Secondary Pyrolysis of Diverse Forms of Biomass. Third International Conference on Thermochemical Conversion of Biomass, 3.-6. September 2013, Chicago, Illinois, USA.
- Niksa, S. und Kerstein, A. R. (1991): FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation. *Energy & Fuels*, 5:647–665.
- Nowakowski, D. J., Bridgwater, A. V., Elliott, D. C., Meier, D. und de Wild, P. (2010): Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(1):53–72.
- Nowakowski, D. J. und Jones, J. M. (2008): Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1):12–25.

- Nowakowski, D. J., Woodbridge, C. R. und Jones, J. M. (2008): Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2):197–204.
- Nunn, T. R., Howard, J. B., Longwell, J. P. und Peters, W. A. (1985): Product composition and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24:844–852.
- Oasmaa, A. und Czernik, S. (1999): Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils – State of the Art for the End Users. *Energy & Fuels*, 13(4):914–921.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E. und Solantausta, Y. (2003): Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. *Energy & Fuels*, 17:433–443.
- Oasmaa, A. und Peacocke, C. (2001): *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*, Band 450 der Reihe *VTT publications*. Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.
- Onay, Ö., Beis, S. H. und Kockar, Ö. M. (2004): Pyrolysis of walnut shell in a well-swept fixed-bed reactor. *Energy Sources*, 26:771–782.
- Onay, O. und Kockar, O. M. (2004): Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, 26:289–299.
- Onay, O. und Kockar, O. M. (2006): Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. *Fuel*, 85:1921–1928.
- Oudenhoven, S. R. G., Westerhof, R. J. M. und Kersten, S. R. A. (2015): Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116:253–262.
- Park, H. J., Park, Y.-K., Dong, J.-I., Kim, J.-S., Jeon, J.-K., Kim, S.-S., Kim, J., Song, B., Park, J. und Lee, K.-J. (2009): Pyrolysis characteristics of Oriental white oak: Kinetic study and fast pyrolysis in a fluidized bed with an improved reaction system. *Fuel Processing Technology*, 90:186–195.
- Park, J., Lee, Y., Ryu, C. und Park, Y.-K. (2014): Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, 155:63–70.
- Parparița, E., Brebu, M., Azhar Uddin, M., Yanik, J. und Vasile, C. (2014): Pyrolysis behaviors of various biomasses. *Polymer Degradation and Stability*, 100:1–9.
- Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brown, R. C. und Shanks, B. H. (2009): Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86:323–330.

- Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brown, R. C. und Shanks, B. H. (2010): Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology*, 101(12):4646–4655.
- Phan, B. M. Q., Duong, L. T., Nguyen, V. D., Tran, T. B., Nguyen, M. H. H., Nguyen, L. H., Nguyen, D. A. und Luu, L. C. (2014): Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 62:74–81.
- Pilon, G. und Lavoie, J.-M. (2013): Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at low temperatures in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> environments; a study on chemical composition of chars extracts and bio-oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Piskorz, J., Radlein, D., Scott, D. S. und Czernik, S. (1989): Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars bei fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16:127–142.
- Ponder, G. R. und Richards, G. N. (1991): Thermal synthesis and pyrolysis of a xylan. *Carbohydrate Research*, 218:143–155.
- Prey, V., Eichberger, W. und Gruber, H. (1977): Die thermische Zersetzung von D-Glucose Teil 1. Die trockene Pyrolyse von D-Glucose im Stickstoffstrom. *Stärke*, 29(2):60–65.
- Pütün, A. E., Kockar, Ö. M., Yorgun, S., Gercel, H. F., Andresen, J., Snape, C. E. und Pütün, E. (1996): Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology*, 46:49–62.
- Pütün, A. E., Özbay, N., Varol, E. A., Uzun, B. B. und Ates, F. (2007): Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *International Journal of Energy Research*, 31:506–514.
- Quyn, D. M., Wu, H., Bhattacharya, S. P. und Li, C.-Z. (2002): Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence. *Fuel*, 81(2):151–158.
- Rahim, M. U., Gao, X., Garcia-Perez, M., Li, Y. und Wu, H. (2013): Release of Chlorine during Mallee Bark Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 27(1):310–317.
- Ramiah, M. V. (1970): Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 14:1323–1337.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S. und Sommariva, S. (2008): Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22:4292–4300.
- Rath, J., Wolfinger, M. G., Steiner, G., Krammer, G., Barontini, F. und Cozzani, V. (2003): Heat of wood pyrolysis. *Fuel*, 82:81–91.

- Raveendran, K. und Ganesh, A. (1996a): Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel*, 75:1715–1720.
- Raveendran, K. und Ganesh, A. (1998): Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 77(7):769–781.
- Raveendran, K. und Ganesh, A. Khilar K. C. (1996b): Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8):987–998.
- Reichel, D., Klinger, M., Krzack, S. und Meyer, B. (2013): Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass – Product yields, composition, and heating values. *Fuel*, 114:64–70.
- Römpp, Enzyklopädie Online (2016): *Abschnitt: Pektine*. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/Welcome.do>. Stand: 28.10.2016. Thieme-Verlag, Stuttgart.
- Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D. und Prins, W. (2013): Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5(2):104–115.
- Rowell, R. M., Pettersen, R. C., Han, J. S., Rowell, J. S. und Tshabalala, M. A. (2005): Cell wall chemistry. In: Rowell, R. M. (Hrsg.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, Seiten 35–74. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Roy, C., Pakdel, H. und Broullard, D. (1990): The Role of Extractives During Vacuum Pyrolysis of Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 41:337–348.
- Rutkowski, P. (2011): Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> addition for bio-oil production. *Fuel Processing Technology*, 92(3):517–522.
- Sajdak, M., Muzyka, R., Hrabak, J. und Różycki, G. (2013): Biomass, biochar and hard coal: Data mining application to elemental composition and high heating values prediction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:153–160.
- Saleh, S. B., Flensburg, J. P., Shoulaifar, T. K., Sárossy, Z., Hansen, B. B., Egsgaard, H., De Martini, N., Jensen, P. A., Glarborg, P. und Dam-Johansen, K. (2014): Release of Chlorine and Sulfur during Biomass Torrefaction and Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 28(6):3738–3746.
- Schafer, H. N. S. (1979): Pyrolysis of brown coals. 1. Decomposition of acidic groups in coals containing carboxyl groups in the acid and cation forms. *Fuel*, 58(9):667–672.
- Scholz, E. (1985): Karl Fischer Titrations of Aldehydes and Ketones. *Analytical Chemistry*, 57(14):2965–2971.

- Scott, D. S., Piskorz, J., Bergougnou, M. A., Graham, R. und Overend, R. P. (1988): The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 27:8–15.
- Sekiguchi, Y., Frye, J. S. und Shafizadeh, F. (1983): Structure and formation of cellulosic chars. *Journal of Applied Polymer Science*, 28:3513–3525.
- Septien, S., Valin, S., Dupont, C., Peyrot, M. und Salvador, S. (2012): Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400 °C). *Fuel*, 97:202–210.
- Sfakiotakis, S. und Vamvuka, D. (2015): Development of a modified independent parallel reactions kinetic model and comparison with the distributed activation energy model for the pyrolysis of a wide variety of biomass fuels. *Bioresource Technology*, 197:434–442.
- Shafizadeh, F. (1982): Review: Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3:283–305.
- Shafizadeh, F., McGinnis, G. D. und Philpot, C. W. (1972): Thermal Degradation of Xylan and Related Compounds. *Carbohydrate Research*, 25:23–33.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L. und Hajaligol, M. R. (2001): Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel*, 80(12):1825–1836.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Geoffrey Chan, W. und Hajaligol, M. R. (2004): Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11-12):1469–1482.
- Shen, D. K., Gu, S. und Bridgwater, A. V. (2010a): Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(2):199–206.
- Shen, D. K., Gu, S. und Bridgwater, A. V. (2010b): The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. *Carbohydrate Polymers*, 82(1):39–45.
- Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M. J. und Li, C.-Z. (2009): Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10):1810–1817.
- Sheng, C. und Azevedo, J. L. T. (2002): Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(1):407–414.
- Short, I., Sahgal, A. und Hayduk, W. (1983): Solubility of Ammonia and Hydrogen Sulfide in Several Polar Solvents. *Journal of Chemical Engineering Data*, 28:63–66.

- Shuangning, X., Weiming, Y. und Baoming, L. (2005): Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor. *Biomass and Bioenergy*, 29:135–141.
- Shuangning, X., Zhihe, L., Baoming, L., Weiming, Y. und Bai Xueyuan, B. (2006): Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate. *Fuel*, 85:664–670.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. und Siemieniewska, T. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the Determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*, 57(4):603–619.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. und Crocker, D. (2008): Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technischer Bericht NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. und Templeton, D. (2005): Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technischer Bericht NREL/TP-510-42619, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- Sluiter, J. B., Ruiz, R. O., Scarlata, C. J., Sluiter, A. D. und Templeton, D. W. (2010): Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(16):9043–9053.
- Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A. und Deshpande, G. V. (1988): General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels*, 2:405–422.
- Solomon, P. R., Serio, M. A., Deshpande, G. V. und Kroo, E. (1990): Cross-Linking Reactions during Coal Conversion. *Energy & Fuels*, 4:42–54.
- Steinberg, M., Fallon, P. T. und Sundaram, M. S. (1986): Flash Pyrolysis of Biomass with Reactive and Non-reactive Gas. *Biomass & Bioenergy*, 9:293–315.
- Sun, R., Lawther, J. M. und Banks, W. B. (1997): A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and products*, 6:1–8.
- Sun, S., Tian, H., Zhao, Y., Sun, R. und Zhou, H. (2010): Experimental and numerical study of biomass flash pyrolysis in an entrained flow reactor. *Bioresource Technology*, 101(10):3678–3684.
- Sutcu, H. (2007): Pyrolysis by thermogravimetric analysis of blends of peat with coals of different characteristics and biomass. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38(3-4):245–249.
- Tan, H. T., Lee, K. T. und Mohamed, A. R. (2011): Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 83(4):1862–1868.



- Tao, G., Geladi, P., Lestander, T. A. und Xiong, S. (2012a): Biomass properties in association with plant species and assortments. II: A synthesis based on literature data for ash elements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5):3507–3522.
- Tao, G., Lestander, T. A., Geladi, P. und Xiong, S. (2012b): Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5):3481–3506.
- TAPPI T 203 cm-99 (1999): Technological Association of the Pulp and Paper Industry. T.A.P.P.I standards. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. The Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI, New York. 00.06.2001.
- TAPPI T 222 om-02 (2006): Technological Association of the Pulp and Paper Industry. T.A.P.P.I standards. T 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02). Technological Association of the Pulp and Paper Industry, New York. 16.06.2006.
- Templeton, D. und Ehrmann, T. (1995): Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass. Technischer Bericht Chemical Analysis and Testing Task LAP-003, National Renewable Energy Laboratory.
- Templeton, D. W., Scarlata, C. J., Sluiter, J. B. und Wolfrum, E. J. (2010): Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 2. Method uncertainties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(16):9054–9062.
- Thammasouk, K., Tandjo, D. und Penner, M. H. (1997): Influence of Extractives on the Analysis of Herbaceous Biomass. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45:437–443.
- Tröger, N., Richter, D. und Stahl, R. (2013): Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100:158–165.
- Trubetskaya, A., Jensen, P. A., Jensen, A. D., Steibel, M., Spliethoff, H. und Glarborg, P. (2015): Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars. *Fuel Processing Technology*, 140:205–214.
- Tsotsas, E. (2013): D 6.3 Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten. In: VDI e.V. (Hrsg.), *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Buch, Seiten 651–660. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Valenzuela-Calahorra, C., Bernalte-Garcia, A., Gómez-Serrano, V. und Bernalte-García, M. J. (1987): Influence of particle size and pyrolysis conditions on yield, density and some textural parameters of chars prepared from holm-oak wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12:61–70.

- Vamvuka, D., Troulinos, S. und Kastanaki, E. (2006): The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials. *Fuel*, 85(12-13):1763–1771.
- van Lith, S. C., Jensen, P. A., Frandsen, F. J. und Glarborg, P. (2008): Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition. *Energy & Fuels*, 22(3):1598–1609.
- Várhegyi, G. (2007): Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2):278–288.
- Varhegyi, G. und Antal Jr., M. J. (1988): Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 2. Sugar Cane Bagasse in the Presence and Absence of Catalysts. *Energy & Fuels*, 2:273–277.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. und Vassileva, C. G. (2010): An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5):913–933.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. und Morgan, T. J. (2012): An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94:1–33.
- Vorher, W. (1976): *Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Abträgen eines Phenolzellstoffprozesses*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, Hamburg.
- Wagenführ, A. und Scholz, F. (Hrsg.) (2012): *Taschenbuch der Holztechnik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2., aktualisierte Aufl.
- Wan, K., Wang, Z., He, Y., Xia, J., Zhou, Z., Zhou, J. und Cen, K. (2015): Experimental and modeling study of pyrolysis of coal, biomass and blended coal–biomass particles. *Fuel*, 139:356–364.
- Wang, S., Fang, M., Yu, C., Luo, Z. und Cen, K. (2005): Flash pyrolysis of biomass particles in fluidized bed for bio-oil production. *China Particuology*, 3(1-2):136–140.
- Wang, S., Guo, X., Wang, K. und Luo, Z. (2011): Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1):183–189.
- Wang, X., Si, J., Tan, H., Ma, L., Pourkashanian, M. und Xu, T. (2010): Nitrogen, Sulfur, and Chlorine Transformations during the Pyrolysis of Straw. *Energy & Fuels*, 24(9):5215–5221.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H. und Liu, S. (2006): Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, 87:863–871.

- Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B. und Hupa, M. (2010): Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 89(2):481–493.
- Westerhof, R. J. M., Brilman, D. W. F., van Swaaij, W. P. M. und Kersten, S. R. A. (2010): Effect of Temperature in Fluidized Bed Fast Pyrolysis of Biomass: Oil Quality Assessment in Test Units. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3):1160–1168.
- White, J. E., Catallo, W. J. und Legendre, B. L. (2011): Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1):1–33.
- Xianwen, D., Chuangzhi, W., Haibin, L. und Yong, C. (2000): The Fast Pyrolysis of Biomass in CFB Reactor. *Energy & Fuels*, 14(3):552–557.
- Xin, S., Yang, H., Chen, Y., Wang, X. und Chen, H. (2013): Assessment of pyrolysis polygeneration of biomass based on major components: Product characterization and elucidation of degradation pathways. *Fuel*, 113:266–273.
- Xin, S., Yang, H., Chen, Y., Yang, M., Chen, L., Wang, X. und Chen, H. (2015): Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116:263–271.
- Xu, R., Ferrante, L., Briens, C. und Berruti, F. (2009): Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1):58–65.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. und Zheng, C. (2007): Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86:1781–1788.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H. und Liang, D. T. (2006): In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, 20:383–393.
- Yang, S. I., Wu, M. S. und Wu, C. Y. (2014): Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 66:162–171.
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. und Yüksel, M. (2007): Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88:942–947.
- Zanzi, R., Sjöström, K. und Björnbom, E. (2002): Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23:357–366.
- Zevenhoven, M. (2001): The utilisation of biomass ash. Technischer Bericht 01-08, Process Chemistry Group, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademie, Åbo, Finland.
- Zhang, Y., Kajitani, S., Ashizawa, M. und Miura, K. (2006): Peculiarities of Rapid Pyrolysis of Biomass Covering Medium- and High-Temperature Ranges. *Energy & Fuels*, 20:2705–2712.

- Zheng, J. (2008): Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2):205–212.

## Anhang

### A Weiterführende Informationen zu Kapitel 2

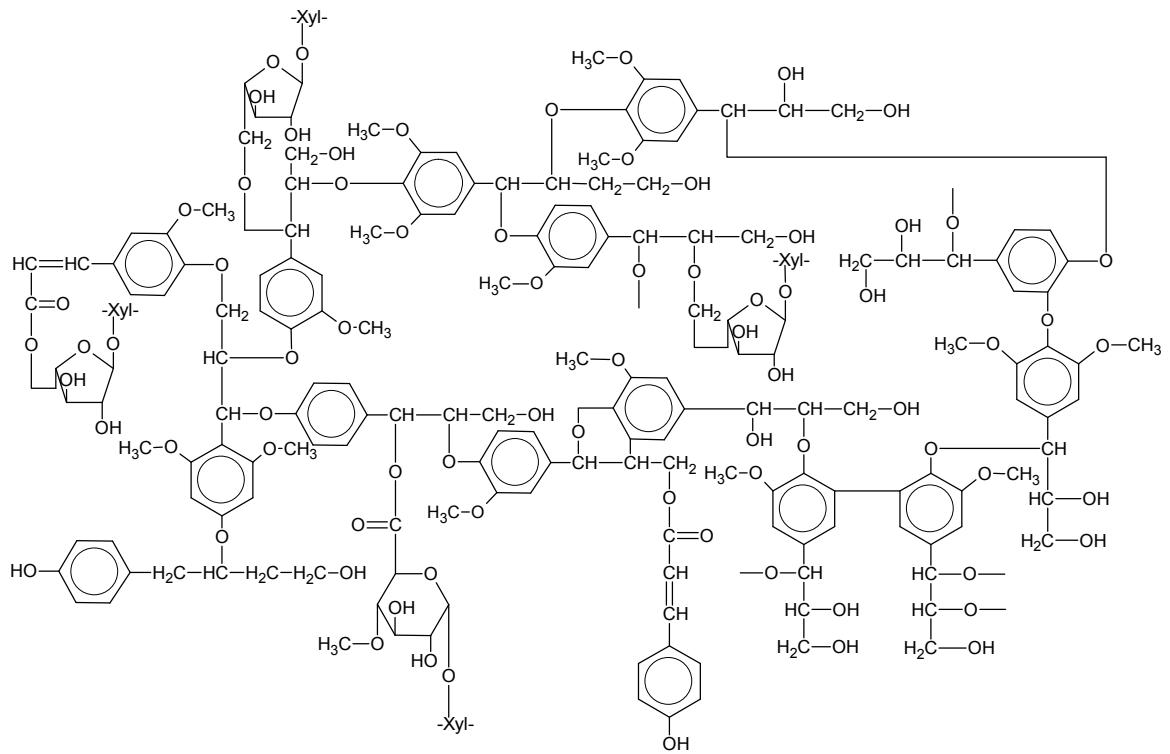


Abb. A.1: Vorschlag für die Struktur eines Weizenstrohlignins nach [SUN ET AL. \(1997\)](#)

**Tab. A.1:** Quellenangaben zu Tab. 2.5, S. 19

	Nr.	Quelle	Nr.	Quelle
Drahtnetz	1	TRUBETSKAYA ET AL. (2015)	3	DI NOLA (2007)
	2	HOEKSTRA ET AL. (2012)	4	CETIN ET AL. (2004)
Festbett	5	LE BRECH ET AL. (2016)	21	AGUIAR ET AL. (2008)
	6	CHEN ET AL. (2014)	22	APAYDIN-VAROL ET AL. (2007)
	7	LI ET AL. (2014)	23	LI ET AL. (2007)
	8	NAQVI ET AL. (2014)	24	PÜTÜN ET AL. (2007)
	9	PARK ET AL. (2014)	25	ATES ET AL. (2006)
	10	PARPARIȚA ET AL. (2014)	26	ATEŞ ET AL. (2004)
	11	PILON & LAVOIE (2013)	27	CETIN ET AL. (2004)
	12	RONSSSE ET AL. (2013)	28	ONAY & KOCKAR (2004)
	13	SAJDAK ET AL. (2013)	29	SHARMA ET AL. (2004)
	14	XIN ET AL. (2013)	30	CHEN ET AL. (2003)
	15	ATEŞ & ERGINEL (2012)	31	ŞENSÖZ (2003)
	16	CHEN ET AL. (2012)	32	ŞENSÖZ & CAN (2002)
	17	MANI ET AL. (2011)	33	DEMİRBAŞ (1999)
	18	ASADULLAH ET AL. (2010)	34	PÜTÜN ET AL. (1996)
	19	DI BLASI ET AL. (2010)	35	RAVEENDRAN & GANESH (1996b)
	20	MAHINPEY ET AL. (2009)		
Wirbelschicht	36	UDENHOVEN ET AL. (2015)	49	ZHENG (2008)
	37	PHAN ET AL. (2014)	50	AHO ET AL. (2007)
	38	KIM ET AL. (2014)	51	YANIK ET AL. (2007)
	39	YANG ET AL. (2014)	52	LEE ET AL. (2005)
	40	JENDOUBI ET AL. (2011)	53	WANG ET AL. (2005)
	41	AZEEZ ET AL. (2010)	54	AGUADO ET AL. (2000)
	42	GOMEZ-BAREA ET AL. (2010)	55	XIANWEN ET AL. (2000)
	43	MULLEN ET AL. (2010)	56	HORNE & WILLIAMS (1996)
	44	WESTERHOF ET AL. (2010)	57	ARPIAINEN & LAPPI (1989)
	45	HE ET AL. (2009b)	58	SCOTT ET AL. (1988)
	46	PARK ET AL. (2009)	59	FUNAZUKURI ET AL. (1986)
	47	XU ET AL. (2009)	60	BEAUMONT & SCHWOB (1984)
	48	GARCIA-PEREZ ET AL. (2008)		
Fallrohr/Flustrom	61	SEPTIEN ET AL. (2012)	71	SHUANGNING ET AL. (2006)
	62	JARVIS ET AL. (2011)	72	WEI ET AL. (2006)
	63	COMMANDRÉ ET AL. (2011)	73	ZHANG ET AL. (2006)
	64	SUN ET AL. (2010)	74	SHUANGNING ET AL. (2005)
	65	COUHERT ET AL. (2009b)	75	DEMİRBAŞ ET AL. (2004)
	66	COUHERT ET AL. (2009a)	76	LI ET AL. (2004)
	67	DUPONT ET AL. (2008)	77	ZANZI ET AL. (2002)
	68	ACIKGOZ & KOCKAR (2007)	78	BROWN ET AL. (2001)
	69	LEHTO (2007)	79	STEINBERG ET AL. (1986)
	70	ONAY & KOCKAR (2006)	80	KUMAR & MANN (1982)

**Tab. A.2:** Übersicht zu Netzwerkpyrolysemodellen für Biomasse

Modell/Modifizierung	Inputparameter	Outputgrößen	Validierung an
- bioCPD <sup>a</sup>	- Gehalt an HC, LiG, CEL (berechnet über Korrelation aus IA, EA) - Strukturparameter (theoretisch), kinetische Parameter (Pyrolyse) für HC, LiG, CEL	- Ausbeute: Koks, Teer, leichten Gasen (in Summe), Flüchtige	- Literaturdaten (Hölzer, Lignin, Bagasse; 327–1127 °C; 1, 1000 K/s) - Ausbeute an Koks, Teer, leichten Gasen, Gesamtflüchtige als f(T)
- bioCPD <sup>b</sup> tw. empirische Bestimmung kinetischer Parameter, Optimierung mit OptdesX (Design Synthesis Inc.)	- Gehalt an HC, LiG, CEL - Strukturparameter ( <sup>13</sup> C-NMR), kinetische Parameter (Pyrolyse) für HC, CEL, LiG	- Ausbeute: Koks, Teer, Gas, Flüchtige	- Literaturdaten (HC, CEL, LiG, Schwarzlauge; div. Bedingungen) - Gesamfflüchtige als f(T)
- bioCPD inkl. Teercracken (Kinetik 1. Ordnung) <sup>c</sup> - Modellierung der Ausbeuten für HC, LiG, CEL, Mischungsregel für Ausbeute der Biomasse	- Gehalt an HC, LiG, CEL (analytisch oder Korrelation) <sup>g</sup> - Strukturparameter, kinetische Parameter (Pyrolyse) für HC, LiG, CEL aus <sup>b</sup>	- Ausbeute: Koks, Teer, Gas, Flüchtige	- exp. Daten (Sägemehl: Flat-Flameburner, 890–1150 °C, 23–102 ms), Literaturdaten (Sägemehl, TGA, Fallrohr) - Teer-, Gas-, Koksansbeute als f(T)
- bioCPD inkl. Energieerhaltungsgleichung <sup>d</sup>	- Strukturparameter, kinetische Parameter aus <sup>b,c</sup> - $c_P, \text{Gas}, c_{P,F}, \lambda_F, \Delta R H_{Pyro}, \epsilon_{\text{Partikel}}$	- s. <sup>b</sup>	- exp. Daten (Weizenstroh, 8 mm: Einzelpartikelreaktor, 727–927 °C); Partikelkerntemperatur, Zersetzungsrate, Koksansbeute als f(t,T)
- bioFlashChain inkl. Teercracken und Rußbildung in <sup>e,f</sup> - für Primärpyrolyse mit schnellen AHG, spontane Zersetzung <sup>f</sup>	- IA, EA der Biomasse - Prozessbedingungen: T, P, AHG - kinetische Parameter (Pyrolyse) für CEL, LiG aus <sup>g,h</sup>	- Ausbeute: Teer, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , sauerstoffhaltige Verbindungen; EA Koks; EA, Molmassenverteilung Teer	- verschiedene halmgut-/holzartige Biomasse, Cellulose (350–900 °C, 1000 K/s, Wirbelschicht, 0–30 s) - Ausbeute: Teer, Flüchtige, Gas, Koks, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
- FG-BioMass <sup>i</sup> - eine funktionelle Gruppe repräsentiert eine Gasspezies; Kinetik 1. Ordnung mit verteilten E <sub>A</sub> , unabhängige Reaktionen der Spezies	- IA, EA der Biomasse - kinetische Parameter aus TG-FTIR-Messungen (3, 10, 100 K/min, Kissinger-(T <sub>max</sub> )-Methode)	- Ausbeute: Koks, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , sauerstoffhaltige Verbindungen	- exp. Daten (CEL, LiG, div. Holz/Halmgüter: 200–700 °C, 30 K/min, TG-FTIR); Ausbeute: Koks, Teer, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> <sup>i</sup> - exp. Daten (Hühnermist, Tiermehl u.a.: 200–900 °C, 3, 10, 100 K/min, TG-FTIR); Ausbeute: NH <sub>3</sub> , HCN, Freisetzungsrate <sup>j</sup>

<sup>a</sup> SHENG & AZEVEDO (2002), <sup>b</sup> FLETCHER ET AL. (2012), <sup>c</sup> LEWIS & FLETCHER (2013), <sup>d</sup> WAN ET AL. (2015), <sup>e</sup> NIKSA (2000), <sup>f</sup> NIKSA (2013), <sup>g</sup> HAJALIGOL ET AL. (1982), <sup>h</sup> NUNN ET AL. (1985), <sup>i</sup> CHEN ET AL. (1998), <sup>j</sup> JONG ET AL. (2007)

## B Weiterführende Informationen zur Untersuchungsmethodik

### B.1 Thermogravimetrische Charakterisierung

**Tab. B.1:** Bedingungen für die thermogravimetrischen Untersuchungen

Typ/ Hersteller	STA 449 F3 Jupiter <sup>®</sup> , Netzsch Gerätebau GmbH, Selb
Tiegelmaterial	Pt mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Innenliner, offener Tiegel
Gasatmosphäre	Argon
Gasdurchflussrate	50/20 ml/min i.N. (Reaktionsraum/Waagenraum)
Einwaage	ca. 15–26 mg (dichteabhängig), gleiches Schüttvolumen
Partikelgröße	< 2 mm
Temperaturbereich	25 bis 1100 °C
Aufheizrate	50 K/min
Druck	atmosphärisch

### B.2 Vorgehensweise bei der Stoffgruppenbestimmung der Biomassen

#### Extraktstoffbestimmung durch Extraktion mit Ethanol

- Extraktion in Anlehnung an [ASTM E 1690-08 \(2008\)](#)
- Abwandlung durch Reduktion der Extraktionsdauer von 24 h auf 8 h und somit der Lösungsmittelumläufe von 100–120 auf 40–48 (entspricht 5–6 Umläufen/h)
- Reduktion der Einwaage an getrockneter Biomasse (0,16–0,8 mm) von 7 g auf 5 g
- Doppelbestimmung des Gehaltes mit anschließender Mittelwertbildung

#### Holocellulosegehalt durch Delignifizierung mit Chlordioxid

- abgewandelte Methode nach [CARRIER ET AL. \(2011\)](#), [TAN ET AL. \(2011\)](#), [ROWELL ET AL. \(2005\)](#)
  - Einwiegen von 2 g (auf 0,0001 g genau) an extrahierter Biomasse in 100-ml-Dreihalsrundkolben, Zugabe von 30 ml destilliertem Wasser
  - Erwärmung der Suspension unter Rühren auf 75 °C
  - zügige Zugabe einer Lösung aus 0,6 ml Natriumchlorit, 3,4 ml destilliertem Wasser und 0,2 ml konzentrierter Essigsäure mittels Spritze
  - Wiederholung der Zugabe der Reagenzlösung nach 1, 2, 3 h (Gesamtreaktionszeit ergibt sich zu 4 h)
  - Reaktion: Disproportionierung von Chlorit zu Chlorid und Chlordioxid-Radikal in saurer Lösung → oxidativer Abbau des Lignins durch Chlordioxidradikale



- nach 4 h Zugabe von 50 ml destilliertem Wasser über den Rückflusskühler
- Filtrieren der erhaltenen Suspension über Glasfritte (G4, Porosität 0,10–0,16  $\mu\text{m}$ )
- Waschen der erhaltenen Holocellulose mit destillierten/entionisiertem Wasser bis zur Säurefreiheit
- Trocknen der Holocellulose im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C für 12 h
- Abkühlen im Exsikkator (30 min) und Auswiegen
- ermittelter Holocellulosegehalt ist auf extrahierte Biomasse bezogen (Umrechnung auf Biomasse wasserfrei nötig)
- Doppelbestimmung des Gehaltes mit anschließender Mittelwertbildung

### **$\alpha$ -Cellulose-Gehalt durch alkalische Extraktion und Berechnung des Gehaltes an Hemicellulose**

- $\alpha$ -Cellulose nach [TAPPI T 203 CM-99 \(1999\)](#) ist der unter den Testbedingungen gegenüber einer 17,5- und einer 9,45-%-igen Natriumhydroxidlösung widerstandsfähige Zellstoffbestandteil, *Anm.: Aufgrund der Ähnlichkeit der angewendeten Testmethoden wird in dieser Arbeit ebenfalls der Begriff  $\alpha$ -Cellulose verwendet.*
- Methodenkombination von [TAN ET AL. \(2011\)](#), [AHLGREN & GORING \(1971\)](#) und [ROWELL ET AL. \(2005\)](#)
  - Einwiegen von 0,5 g (auf 0,0001 g genau) der trockenen Holocellulose in einen 50-ml-Rundkolben
  - Versetzen der Holocellulose mit 12,5 ml einer 17,5-%-igen NaOH-Lösung und Rühren der Suspension für 40 min
  - Zugabe von 5 ml destilliertem Wasser, Homogenisieren der Lösung unter Rühren für 5 min
  - Vakuumfiltration der Suspension über Glasfritte (G4, Porosität 0,10–0,16  $\mu\text{m}$ )
  - Waschen der als Rückstand gewonnenen  $\alpha$ -Cellulose mit 8 ml einer 10-%-igen Essigsäurelösung, anschließend mit destilliertem Wasser
  - Trocknen der  $\alpha$ -Cellulose im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C für 12 h
  - Abkühlen im Exsikkator (30 min) und Auswiegen
- ermittelter  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt ist auf Holocellulose bezogen (Umrechnung auf Biomasse wasserfrei nötig)
- Doppelbestimmung des Gehaltes mit anschließender Mittelwertbildung

Da die Holocellulose in ihrer reinen Form dem Gesamtgehalt an Cellulose und Hemicellulose entspricht, kann der Hemicellulosegehalt als Differenz zwischen dem ermittelten Holocellulose- und dem  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt berechnet werden.

## Säureunlösliches Lignin

- Die Bestimmung erfolgt an der extrahierten Biomasse (Gesamtgehalt an säureunlöslichem Lignin), an der Holocellulose (Restligningehalt nach Delignifizierung) und an der  $\alpha$ -Cellulose (Restligningehalt nach alkalischer Extraktion)
- modifizierte Methode nach [SLUITER ET AL. \(2008\)](#) und [TAPPI T 222 OM-02 \(2006\)](#)
  - Einwiegen von 150 mg (auf 0,1 mg genau) der trockenen, extrahierten Biomasse, Holocellulose oder  $\alpha$ -Cellulose in ein 5 ml-Reagenzglas
  - Zugabe von 1,5 ml einer 72-%-igen Schwefelsäure mit einer 10-ml-Laborpipette, vorsichtiges Homogenisieren mit Glasstab für 1 min
  - Rühren des Reaktionsgemisches aller 10 min für einen Zeitraum von 1 h
  - Überführen der Lösung in Autoklaven aus Teflon, Verdünnung mit 42 ml destilliertem Wasser auf eine 4-%-ige Schwefelsäure
  - Verschluss der Autoklaven und Einbringen in die Probenhalterung in der Labor-mikrowelle für 2. Stufe der sauren Hydrolyse
  - Erwärmung der Proben auf  $121 \pm 3$  °C, Reaktion für 1 h unter Rühren
  - Abkühlung der Probengefäße auf Raumtemperatur (30 min)
  - Abfiltrieren der Suspension über eine 5-ml-Glasfritte (G4, Porosität 0,10–0,16  $\mu\text{m}$ ) mittels Vakuumstrahlpumpe
  - Aufbewahren des Filtrats für die Zuckerbestimmung mittels HPLC
  - Waschen des zurückgebliebenen Feststoffes mit destilliertem/entionisiertem Wasser bis zur Säurefreiheit
  - Trocknen des gewaschenen Feststoffes (säureunlösliches Lignin) im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C für 12 h
  - Abkühlen im Exsikkator (30 min) und Auswiegen
- ermittelter Gehalt an säureunlöslichem Lignin ist auf die extrahierte Biomasse bezogen (Umrechnung auf Biomasse wasserfrei nötig)
- Doppelbestimmung des Gehaltes mit anschließender Mittelwertbildung

## Bestimmung der Anteile an strukturbildenden Zuckern mittels HPLC

- Verwendung des unverdünnten Filtrats aus der sauren Hydrolyse der extrahierten Biomasse
- Neutralisation des Filtrats auf pH=6–7 durch  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe
- Filtration von 10 ml des neutralisierten Filtrats mittels Spritze und Filteraufsatz (Porenweite 0,2  $\mu\text{m}$ ), Überführung in ein geeignetes Probenglas
- Zuckerbestimmung in Anlehnung an [SLUITER ET AL. \(2008\)](#)
  - Entgasung des neutralisierten Filtrats für 2 min im Ultraschallbad

- Injektion des Filtrats in 20- $\mu$ l-Probenschleife der HPLC (Fraktionssammler: 440-LC, RI-Detektor: 356-LC, Varian Inc.) und Start der Messung
- Dauer der Messung 30 min
- gerätespezifische Parameter der Messung  $\rightarrow$  Ofentemperatur: 55 °C; Ionenaustauscherkartuschen: Kationen- und Anionenaustauscherkartuschen, je 30x4,6 mm, Bio-Rad Laboratories GmbH; Trennsäule: HiPlex Pb 300x 7,7 mm, Agilent Technologies Sales & Services GmbH & Co.KG; Eluent: 0,6 ml/min Wasser; Detektor: RI (refractive index), Temperatur: 35 °C
- Auswertung: Peakidentifikation über Retentionszeit
- ermittelter Gehalt an monomeren Zuckerbestandteilen (Glu, Xyl, Gal, Ara, Rha, Man) ist je nach Einsatzstoff bei der sauren Hydrolyse auf die extrahierte Biomasse, die Holocellulose oder die  $\alpha$ -Cellulose bezogen (Umrechnung auf Biomasse wasserfrei nötig)
- Doppelbestimmung der Gehalte mit anschließender Mittelwertbildung

### B.3 Konzeption der Versuchsanlage

**Tab. B.2:** Anzuwendende Analysenmethoden für die entstehenden flüssigen und festen Pyrolyseprodukte sowie die dafür notwendigen Produktmengen

Analyse/Verfahren	DIN-Norm	Probemenge in g	Produkt
Wasser (Karl-Fischer-Titration)	–	0,1–0,2 (mind. 5x)	Kondensat, Teer/Öl
Wasser <sup>a</sup>	51 718	1	Koks
Asche	51 719	1 $\pm$ 0,1 (2x)	Koks
Flüchtige Bestandteile	51 720	1 $\pm$ 0,1 (2x)	Koks
Fixer Kohlenstoff	51 734	–	Koks
Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff	50 732	0,1–0,2 (2x)	Koks, Teer/Öl
Schwefel, gesamt	51 724-1	0,2–0,5 (2x)	Koks, Teer/Öl
Sauerstoff	51 733	–	Koks, Teer/Öl
Brennwert H <sub>O</sub> /Heizwert H <sub>U</sub>	51 900	0,2–0,3; 0,4–0,5 (je 2x)	Koks, Teer/Öl
Aschezusammensetzung (RFA) <sup>b</sup>	Hausmethode	3 (opu <sup>c</sup> )	Koks
BET-Oberfläche (N <sub>2</sub> -Adsorption)	Hausmethode	0,5	Koks
Rohdichte, Porenradienverteilung	DIN 66133,	0,3–0,5 (2x)	Koks
(Hg-Porosimetrie)	Hausmethode		
Reindichte (He-Pyknometrie)	DIN 66137,	0,3–0,5 (2x)	Koks
	Hausmethode		

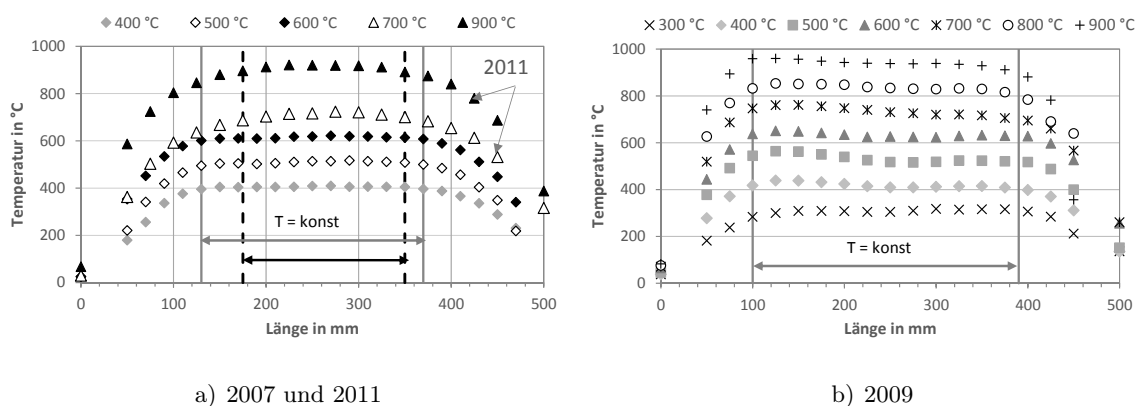
<sup>a</sup> Analyse von Wasser- und Aschegehalt kann nacheinander an der gleichen Probe erfolgen

<sup>b</sup> Probe kann nach der Messung weiter verwendet werden

<sup>c</sup> Originalprobe Pulver

## Temperaturprofil Rohrofen

Das Temperaturprofil des Rohrofens wurde während der Inbetriebnahme der Versuchsanlage aufgenommen. Nach Defekten der Heizleiter und damit verbundener Reparatur wurde das Temperaturprofil erneut vermessen (s. Abb. B.1). Der frühere Beginn der temperaturkonstanten Zone im Profil von 2009 ergibt sich durch eine engere Wicklung der Heizleiter im unteren Ofenbereich zum Ausgleich von Wärmeverlusten.

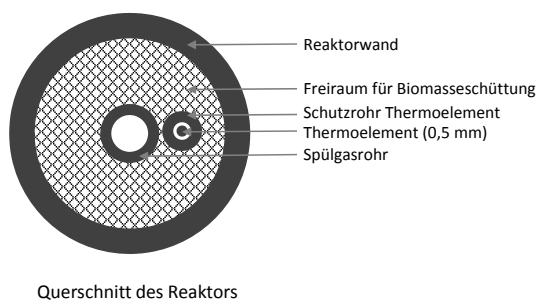


**Abb. B.1:** Temperaturprofil des Rohrofens, aufgenommen in der Mitte des Freiraumes a) vom 24.07.2007 b) vom 08.04.2009 c) vom 07.12.2011

**Tab. B.3:** Länge der temperaturkonstanten Zone des Rohrofens sowie Mittelwert der entsprechenden Temperatur bei Inbetriebnahme und nach verschiedenen Reparaturen

Gültigkeit	$T_{\text{Soll,RO}}$ in °C	$L_{\text{RO};T=\text{konst}}$ ( $h_{\text{RO},1}-h_{\text{RO},2}$ )* in mm	$\bar{T}_{\text{RO},i;T=\text{konst}}$ in °C	RSD $\bar{T}_{\text{RO},i;T=\text{konst}}$ in %
ab 07/2007	400		$404,7 \pm 3,9$	1,0
	500	240 (130–370)	$507,9 \pm 6,2$	1,2
	600		$613,9 \pm 5,5$	0,9
ab 04/2009	300	275 (125–400)	$310,0 \pm 5,1$	1,7
	400		$418,3 \pm 11,5$	2,7
	500	300 (100–400)	$533,2 \pm 16,8$	3,2
	600		$633,9 \pm 8,7$	1,4
	700		$733,5 \pm 20,4$	2,8
	800	275 (100–375)	$837,5 \pm 10,8$	1,3
	900	300 (75–375)	$938,3 \pm 17,8$	1,9
ab 12/2011	700		$710,0 \pm 11,2$	1,6
	900	175 (175–350)	$912,0 \pm 10,3$	1,1

\*  $h_{\text{RO},1}/h_{\text{RO},2}$  ... Höhe von Unterkante Ofen bis Beginn/Ende Zone  $T=\text{konst}$ .



Reaktorinnendurchmesser	$d_{i,R}$	19 mm
Reaktorausendurchmesser	$d_{a,R}$	25 mm
Länge des Reaktors (außen)	$L_{a,R}$	310 mm
Wandstärke des Reaktors	$s_R$	1 mm
Länge des Reaktors (innen)	$L_{R,nutz}$	300 mm
Innendurchmesser der Einfüllöffnung	$d_{i,VK}$	12 mm
Innenvolumen des Reaktors ohne Einbauten	$V_{i,R}$	85,1 mm
Außendurchmesser des Spülgasrohres	$d_{a,SR}$	6 mm
Länge des Spülgasrohres	$h_{SR}$	303 mm
Volumen des Spülgasrohres	$V_{SR}$	8,6 ml
Außendurchmesser des Thermoelementschutzrohres	$d_{a,TE}$	3 mm
Länge des Thermoelementschutzrohres	$h_{a,TE}$	210 mm
Volumen des Thermoelementschutzrohres	$V_{a,TE}$	2,6 ml
Nutzbares Reaktorinnenvolumen	$V_{R,nutz}$	65,9,0 ml

**Abb. B.2:** Querschnitt des Reaktors und Reaktorabmessungen

## B.4 Parametervariation bei der Festbettepyrolyse

**Tab. B.4:** Versuchsplan zur Temperaturvariation in der Festbettepyrolyseanlage (LPA) – Versuchsanzahl bei den jeweiligen Temperatur (*Bedingungen: Material < 2 mm, Schnellaufheizung mit vorgeheiztem Ofen, keine Haltezeit bei Endtemperatur*)

Probenbezeichnung		Pyrolysetemperatur (Zieltemperatur) in °C											
Abk.	Nr.	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750
			(280)		(380)								(800)
<i>Holzartige Biomasse</i>													
SRH-FI	2276	1	1	3	4 (1)	4	2	8	2	2	2	3	2
WRH	2472	1	1	2	1	4	-	2	-	1	-	2	1
SRH-BU	2309	-	2 (1)	5	1 (1)	2	-	1	-	1	-	1	1
KU-P	2469	2	2	1	3 (1)	1	2	1	-	2	-	1	1
RI	2722	1	1	1	2	1	-	1	-	1	-	1	1
<i>Biopolymere</i>													
FSZ	2621	-	1	1	1	3	-	2	-	3	-	1	2
XY	2664	-	2	2	-	1	-	1	-	-	-	2	1
A-LIG1	2623	-	-	-	-	1	-	1	-	2	-	1	2
A-LIG2	2665	-	-	1	-	1	-	1	-	-	-	1	-
<i>Torf</i>													
TO-P	1981	-	1	2	-	5	-	5	-	1	-	1	2
TO-F	2808	-	-	1	2	2	1	1	-	1	-	1	- (1)
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>													
WS-P1	2275	1	2	4	- (1)	1	4	8	3	3	2	4	1
WS-P3	2762	-	1	1	1	1	-	2	2	2	1	1	1 (1)
WSgr-P	2297	1	2	4	-	1	-	1	-	1	-	1	1
RS	2386	2	1	2	1	1	-	1	-	1	-	2	1
LPH	2480	1	1	2	1	1	-	1	-	1	-	1	2
MIS	2721	2	2	1	3 (1)	1	-	1	-	2	-	1	1
TGP	2471	1	1	1	1	2	-	1	-	1	-	1	2
<i>Ölpflanzen</i>													
DK	2470	1	1	1	1	3	3	1	-	1	1	1	1
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>													
GS	2365	1	1	1	1	1	-	1	-	1	-	1	2
RGPS	2473	1	1	1	-	1	-	1	-	1	-	1	1
GRS	2474	-	3	1	-	1	-	2	-	1	-	1	1
MS	2475	-	2	6	5	1	-	1	-	3	-	1	2
<i>Verarbeitungsrückstände</i>													
AT	2599	-	2	4	1	1	-	1	-	1	-	1	2
GR1	2650	-		2	1	2	-	2	-	2	-	1	2

**Tab. B.5:** Versuchsplan zur Variation der Aufheizrate in der Festbettepyrolyseanlage (LPA) – Versuchszahl bei den jeweiligen Aufheizrate und Temperatur (*Bedingungen: Material < 2 mm, keine Haltezeit bei Endtemperatur*)

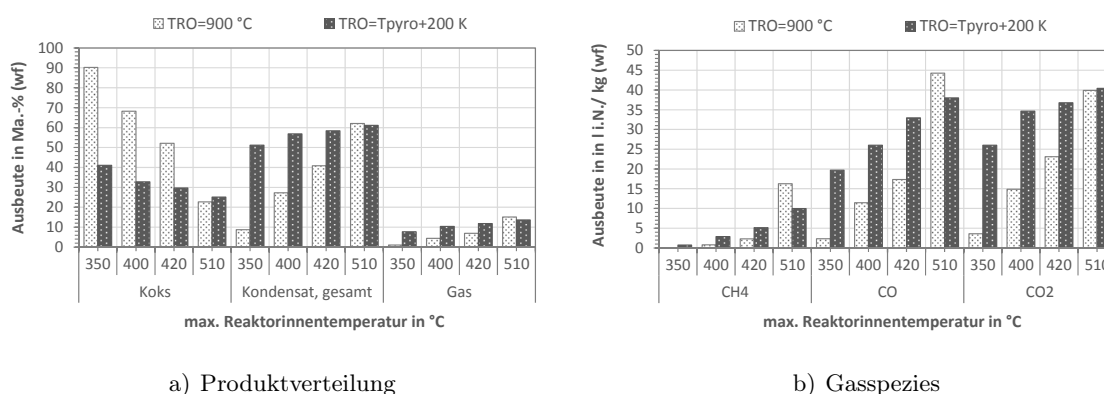
Pyrolyse- temperatur	Probenbezeichnung		Aufheizgeschwindigkeit in K/min				
	Abk.	Nr.	5	10	20	25	50
350 °C	SRH-FI	2276	1	1	1	1	-
400 °C	WRH	2472	1	1	1	-	-
	WS-P1	2275	1	1	1	-	-
500 °C	SRH-FI	2276	2	2	4	2	1
	WRH	2472	1	1	1	-	-
	WS-P1	2275	2	2	1	-	-
	TGP	2471	1	1	1	-	-
	MS	2475	1	1	1	-	-
600 °C	TO-F	2808	1	2	1	2	-

**Tab. B.6:** Versuchsplan zur Temperaturvariation mit den entmineralisierten Biomassen in der Festbettepyrolyseanlage (LPA) – Versuchszahl bei den jeweiligen Temperatur (*Bedingungen: Material < 2 mm, Schnellaufheizung mit vorgeheiztem Ofen, keine Haltezeit bei Endtemperatur*)

Probenbezeichnung		Pyrolysetemperatur (Zieltemperatur in °C)				
Abk.	Nr.	300	400	500	600	700
WRH-de	2472-de	2	1	1	1	1
WS-P1-de	2275-de	1	1	1	1	1
MS-de	2475-de	1	1	1	1	1

## B.5 Optimierung der Aufheizrate durch Vorwärmung des Rohrofens

Um zu prüfen, ob bei einer weiteren Erhöhung der Vorwärmtemperatur des Rohrofens eine Steigerung der Aufheizrate bei trotzdem vollständiger Konversion für die jeweilige Temperatur erreicht werden kann, erfolgten Versuche zur Pyrolyse des Sägerestholzes (SRH-FI) mit Vorwärmung des Ofens auf die Maximaltemperatur von 900 °C bei verschiedenen Zieltemperaturen von 350, 400, 450 und 500 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. B.3 und Tab. B.7 dargestellt. Bei Pyrolysetemperaturen von 350, 400 und 420 °C ergeben sich deutlich höhere Koks- und Teer-/Öl-Ausbeuten, wenn der Rohrofen auf 900 °C vorgewärmt wird (+22,4–+49,1 Ma.-% wf). Ein vollständiger Umsatz für diese Pyrolysetemperatur wird somit nicht erreicht. Dies zeigt sich auch an den geringeren Ausbeuten für Gas und Zersetzungswasser sowie dem erhöhten Flüchtigengehalt des Kokes.



**Abb. B.3:** Einfluss der Vorwärmtemperatur des Rohrofens bei Schnellaufheizung auf Produkt- und Gasspeziesausbeuten bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI). Vergleich:  $T_{RO}=900\text{ °C}$  bzw.  $T_{Pyro}+200\text{ K}$  bei 350, 400, 420 und 510 °C.

Die Aufheizraten der Probenschüttung liegen bei 140–198 K/min (vgl. 44–77 K/min bei  $T_{RO}=T_{Pyro}+200\text{ K}$ ) und es ergeben sich große Temperaturgradienten zwischen Reaktorausßenwand und Proben-thermoelement von 131–177 K (vgl. 53–60 K bei  $T_{RO}=T_{Pyro}+200\text{ K}$ ). Die schnelleren Aufheizraten verschieben die Ausbeutekurve im Bereich der Hauptzersetzung um 70–100 K zu höheren Temperaturen. Bei etwa 500 °C gleichen sich die Ausbeuten zwischen beiden Vorwärmtemperaturen an.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Verfahrensweise mit Schnellaufheizung (ohne Haltezeit) die Wahl der Vorwärmtemperatur mit  $T_{Pyro}+200\text{ K}$  eine für das Festbett schnelle Aufheizrate bei gleichzeitig vollständigen Umsatz für die gewählte Pyrolysetemperatur ermöglicht.



**Tab. B.7:** Einfluss der Vorwärmtemperatur des Rohrofens bei Schnellaufheizung auf Produktausbeuten und -zusammensetzung bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI). Vergleich:  $T_{RO}=900\text{ °C}$  bzw.  $T_{Pyro}+200\text{ K}$  bei 350, 400, 450 und 510 °C.

$T_{RO}$ in °C	900 °C	550 °C	900 °C	500 °C	900 °C	650 °C	900 °C	700 °C
<i>Temperaturen und Aufheizrate</i>								
$T_{R,i}$ in °C	<b>341</b>	<b>352</b>	<b>402</b>	<b>402</b>	<b>434</b>	<b>468</b>	<b>513</b>	<b>508</b>
$T_{R,a}$ in °C	504	412	550	460	565	527	690	560
$\Delta T$ in K	<b>163</b>	<b>60</b>	<b>148</b>	<b>57</b>	<b>131</b>	<b>59</b>	<b>177</b>	<b>53</b>
AHG in K/min	198	44	196	52	192	76	140	77
<i>Produktausbeuten in Ma.-% (wf)</i>								
Koks	90,24	41,09	68,27	32,76	52,12	26,78	22,75	25,17
Kondensat, ges.	8,75	51,23	27,28	56,88	40,90	60,80	62,12	61,15
Teer/Öl	5,10	37,53	16,58	35,53	25,43	41,37	37,48	42,78
ZW	3,66	13,70	10,69	21,34	15,47	19,43	24,64	18,37
Gas	1,01	7,68	4,45	10,37	6,97	12,42	15,13	13,68
<i>Gasspeziesausbeute in l i.N./kg (wf)</i>								
H <sub>2</sub>	0,07	0,42	0,26	1,08	0,47	0,94	2,52	1,50
CH <sub>4</sub>	0,00	0,78	0,81	2,86	2,31	8,47	16,27	9,97
CO	2,35	19,69	11,43	26,00	17,32	35,21	44,30	38,00
CO <sub>2</sub>	3,62	26,01	14,87	34,63	23,11	36,74	39,92	40,44
C2-C5	0,00	0,09	0,18	0,37	0,49	0,97	3,50	1,38
<i>Immediatanalyse Koks in Ma.-% (wf)</i>								
A*	0,31	0,69	0,42	0,87	0,54	1,06	1,25	1,13
FB	82,57	51,16	73,40	35,35	62,89	26,29	21,05	25,52
C <sub>fix</sub>	17,12	48,15	26,19	63,78	36,57	72,65	77,70	73,35
<i>Elementaranalyse Koks in Ma.-% (wf)</i>								
C	52,55	65,15	57,99	79,70	63,28	80,64	84,04	80,17
H	5,97	4,79	5,63	4,31	5,16	3,75	3,09	3,53
N	0,13	0,10	0,15	0,20	0,17	0,18	0,23	0,18
S <sub>t</sub>	0,12	0,20	0,14	0,20	0,16	0,00	0,17	0,12
O	40,91	29,07	35,67	14,72	30,68	14,37	11,21	14,88
<i>Elementaranalyse Teer/Öl in Ma.-% (wf)</i>								
C	57,01	56,93	57,75	59,32	60,18	59,50	68,58	59,71
H	6,20	6,90	6,36	6,31	6,44	6,64	6,01	6,87
N	2,26	0,51	0,79	0,47	0,57	0,45	0,48	0,44
S	0,03	0,06	0,06	0,12	0,09	0,26	0,18	0,18
O	34,50	35,60	35,05	33,78	32,73	33,16	24,75	32,80

## B.6 Versuchsdurchführung

Checkliste für die Durchführung der Versuche zur Pyrolysebilanzierung an der Laborfestbett-pyrolyseanlage (LPA):

### VORBEREITUNG

1. Vorheizen des Rohrofens auf  $T_{RO}=T_{Probe}+200\text{ K}$  (für Versuche mit Schnellaufheizung)
2. Massebestimmung aller relevanten Bauteile (leer)
3. Probeneinwaage (ca. 20 g), Befüllen (Quarzwolle/Probe/Quarzwolle) und Verschließen des Reaktors
4. Befüllen der Kondensatfallen mit Füllkörpern (75–80 g) und Verschließen
5. Massebestimmung von Reaktor und Kondensatfallen (befüllt)
6. Montage der Bauteile einschließlich des Aerosolfilters und der Verbindung zum Gasauf-fangsystem
7. Dichtheitsprüfung bei 5 bar (Kriterium:  $\Delta p \leq 0,1\text{ bar}/10\text{ min}$ )
8. Inertisieren der Anlage durch Be-/Entspannen auf 5 bar (14 mal, KH2 offen, KH4 ge-schlossen, Entspannung über KH3)
9. Befüllen der Kühlgefäße mit Eiswasser bzw. gekühlter Salzlösung ( $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
10. Befüllen der 2. Kondensatfalle mit THF (15 g) über Verschlusskappe 4
11. Inertisieren der Anlage durch Be-/Entspannen auf 5 bar (5 mal, KH2 und KH3 geschlos-sen  $\rightarrow$  THF-Austrag verhindern, Entspannen über KH 4)
12. Prüfen der Thermoelement-Steckplätze für Probe und Reaktor, außen
13. Prüfen der Stellung der Kugelhähne (offen: KH1, KH2, KH3; geschlossen: KH4)

### DURCHFÜHRUNG (2 Personen notwendig)

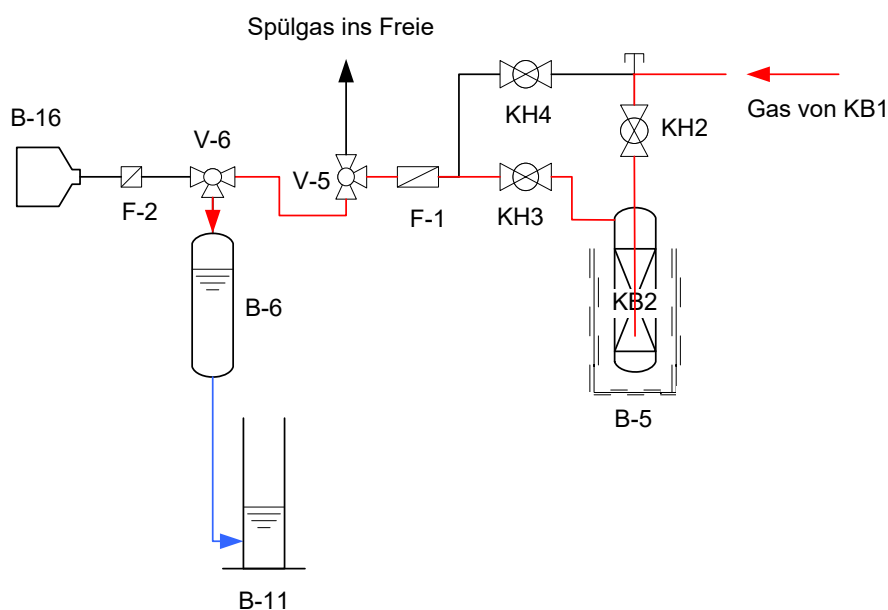
1. Starten der Prozessdatenerfassung am PC und der Stoppuhr, gleichzeitig: Einstellen des Argonvolumenstroms am MFC-Steuergerät ( $7\text{ \%} \equiv 50\text{ ml/min i.N.}$ )
2. Herablassen des vorgeheizten Rohrofens über den Reaktor
3. Gasprobenahme/Volumenermittlung durch Umschalten zwischen den einzelnen Gaspro-benahmerohren, Notieren der Zeit beim Umschalten und des Volumens (Stand Sperrflüs-sigkeit), Befüllen der Gasbags indem Ausgleichsbehälter auf ein höheres Niveau gestellt werden
4. Hochziehen des Rohrofens bei Erreichen der Zieltemperatur am Probenthermoelement bzw. einige K vorher (Erfahrung des Anlagenbedieners)  $\rightarrow$  Einleiten der Abkühlphase
5. Schließen von KH2 und KH3 sowie Öffnen von KH4 beim Erreichen einer Probentem-

peratur von 200 °C (zur Vermeidung von unnötigem THF-Austrag aus KB2)

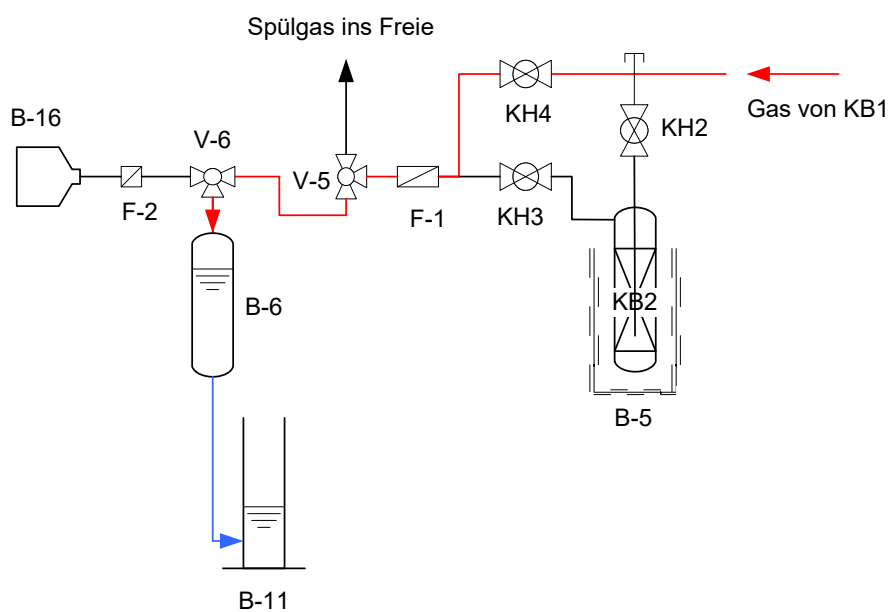
6. Abstellen der Spülgasversorgung am MFC-Steuergerät und Notieren der Endzeit bei Erreichen von ca. 30 °C in der Probe, Auffangen des Restgases, letzte Gasprobenahme

#### PRODUKTRÜCKGEWINNUNG

1. Demontage der einzelnen Bauteile, Bestimmung der jeweiligen Masse, Eintragen der Werte im Protokoll
2. Ausbringen des Kokes aus dem Reaktor in ein mit Argon inertisiertes Probengefäß (Teilabbrand vermeiden), Entfernen der Quarzwolle
3. Rückgewinnung des Kondensats/THF aus KB1 und KB2 sowie den Verbindungsleitungen durch Spülen mit THF, Rückgewinnung von Kondensat aus den Füllkörpern durch Reinigung mit THF im Ultraschallbad
4. Lagerung des Kondensat/THF-Gemisches im Kühlschrank bzw. in einer Tiefkühltruhe
5. Analyse der Gasbags mittels Micro-GC parallel zur Produktrückgewinnung



**Abb. B.4:** Gasweg durch das Kondensationssystem ins Gasauffangsystem im Versuchsbetrieb und während der Abkühlphase bis 200 °C; KH2 und KH3 offen, KH4 geschlossen, Befüllen der Gasprobenahmerohre; rot: Gas, blau: gesättigte Salzlösung



**Abb. B.5:** Gasweg durch das Kondensationssystem ins Gasauffangsystem während der Abkühlphase bei  $T \leq 200$  °C; KH2 und KH3 geschlossen, KH4 offen, Befüllen der Gasprobenahmerohre; rot: Gas, blau: gesättigte Salzlösung

## B.7 Produktaufbereitung

**Tab. B.8:** Verwendete GC-Säulen und Trägergase im Micro-GC für die Analyse der Pyrolysegaskomponenten

Kanal	Säule	Abmessungen	Detektor	Trägergas	kalibrierte Komponenten
A	Molsieb	12 m x 320 µm x 10 µm	WLD <sup>a</sup>	Ar 6.0	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
B	Plot U	30 m x 320 µm x 8 µm	WLD	He 6.0	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS
C	Molsieb	12 m x 320 µm x 10 µm	WLD	He 6.0	Ar/O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
D	Alumina	8 m x 320 µm x 14 µm	WLD	He 6.0	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

<sup>a</sup> Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## B.8 Berechnungen zur Gasverweilzeit im Festbettreaktor

Die Verweilzeit von strömenden Medien ergibt sich auf Basis der Kontinuitätsgleichung nach Gl. (B.1), wobei der durchströmte Querschnitt  $A$ , der Volumenstrom des Gases  $\dot{V}$ , und die Länge  $L$  des durchströmten Bauteils zu berücksichtigen sind.

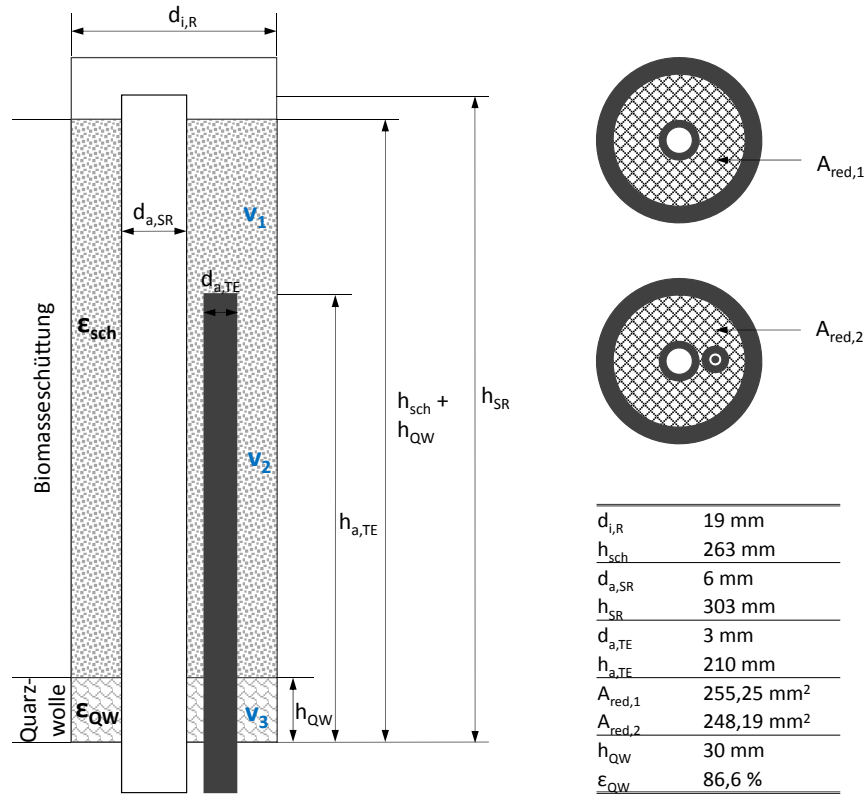
$$\tau = \frac{A \cdot L}{\dot{V}} \quad (\text{B.1})$$

Beim Durchströmen einer Schüttung kann das Medium lediglich im Lückenvolumen passieren, welches sich für die hier vorliegende Biomasseschüttung nach Gl. (B.2) berechnet. Folglich ergibt sich ein minimierter durchströmbarer (freier) Querschnitt für die Berechnung der Verweilzeit (idealisierte Annahme).

$$\epsilon_{sch} = 1 - \frac{V_{sch,ES}}{V_{roh,ES}} \quad (\text{B.2})$$

Die minimale Verweilzeit ergibt sich bezogen auf das leere Rohr, wenn nur der Argonvolumenstrom unter Normbedingungen berücksichtigt wird. Während der Pyrolyse erhöht sich dieser Volumenstrom durch die steigende Temperatur (Dichteänderung) und das Freiwerden von flüchtigen Bestandteilen (Gase, Wasser- und Teerdämpfe). Weiterhin kommt es in Abhängigkeit von der Temperatur infolge der fortschreitenden pyrolytischen Zersetzung zur Volumenschrumpfung und somit zur Veränderung von Roh- und Schüttdichte des Feststoffs. Die Veränderungen der Schüttungskenngrößen während der Pyrolyse bleiben für die folgenden Berechnungen unberücksichtigt.

Infolge der im Reaktor befindlichen Einbauten (Spülgasrohr, Thermoelementschutzrohr) ergeben sich bereits ohne Berücksichtigung der Biomasseschüttung unterschiedliche freie Querschnitte ( $A_{red,1}$ ,  $A_{red,2}$ ) über die Höhe des Reaktors (vgl. Abb. B.6).



**Abb. B.6:** Schematische Darstellung des Festbettreaktors mit Biomasseschüttung und Quarzwolleschicht zur Verdeutlichung der Verweilzeitbetrachtungen

Die Verweilzeit im leeren Reaktionsrohr mit reduziertem Querschnitt kann folglich nach Gl. (B.3) berechnet werden.

$$\tau_{R,leer} = \underbrace{\frac{A_{red,1} \cdot h_1 + A_{red,2} \cdot h_2}{\dot{V}_{Ar}}}_{\text{Höhe der Biomasseschüttung}} + \underbrace{\frac{A_{red,2} \cdot h_{QW}}{\dot{V}_{Ar}}}_{\text{Quarzwolleschicht}} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{mit } A_{red,1} = A_{i,R} - A_{a,SR} \text{ und } A_{red,2} = A_{red,1} - A_{a,TE}$$

$$\text{mit } h_1 = h_{sch} + h_{QW} - h_{a,TE} \text{ und } h_2 = h_{a,TE} - h_{QW}$$

Während des Versuchs befindet sich die Biomasseschüttung ( $h_{sch}=263$  mm) im Reaktor auf einer Schicht aus Quarzwolle ( $h_{QW}=30$  mm). Die Verweilzeit im Reaktor bis zum Gasaustritt  $\tau_R$  berechnet sich demnach aus Gl. (B.4).

$$\tau_R = \tau_{sch} + \tau_{QW} \quad (\text{B.4})$$

Die Verweilzeit in der Biomasseschüttung  $\tau_{sch}$  berechnet sich unter Einbeziehung des Lückenvolumens der jeweiligen Biomasse und des Volumenstroms nach Gl. (B.5). Werden für die Berechnungen die in Abhängigkeit von der Temperatur freiwerdenden Volumenströme an

Pyrolysegas, Teer/Öl, Zersetzungswasser berücksichtigt, so ist zu beachten, dass diese Volumenströme über die Schütthöhe nach unten zunehmen. Folglich wurde mit der Annahme eines 0,5-fachen-Volumenstromes gerechnet, weshalb sich eine mittlere Verweilzeit in der Biomasseschüttung ergibt.

$$\tau_{sch} = \frac{\epsilon_{sch} \cdot (A_{red,1} \cdot h_1 + A_{red,2} \cdot h_2)}{\dot{V}_1} \quad \text{für } h_{sch} = 263 \text{ mm} \quad (\text{B.5})$$

mit  $\dot{V}_1 = \dot{V}_{Ar} + 0,5 \cdot \dot{V}_{Gas} + 0,5 \cdot \dot{V}_{T/\ddot{O}} + 0,5 \cdot \dot{V}_{ZW}$

Die Verweilzeit in der Quarzwolleschicht  $\tau_{QW}$  berechnet sich nach Gl. (B.6), wobei ein Lückenvolumen von 86,6 % abgeschätzt und der gesamte durch die Pyrolyse entstehende Volumenstrom an flüchtigen Bestandteilen einbezogen wurde.

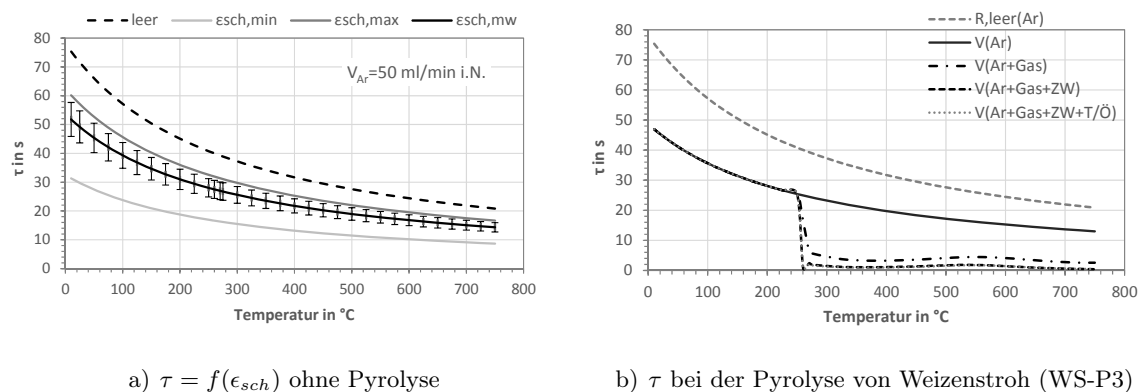
$$\tau_{QW} = \frac{\epsilon_{QW} \cdot A_{red,2} \cdot h_{QW}}{\dot{V}_2} \quad (\text{B.6})$$

mit  $\dot{V}_2 = \dot{V}_{Ar} + \dot{V}_{Gas} + \dot{V}_{T/\ddot{O}} + \dot{V}_{ZW}$

Um den freiwerdenden Volumenstrom an Pyrolysegas, Teer-/Öldämpfen und Wasserdampf zu berechnen wurden die Ergebnisse der Pyrolyseversuche bei verschiedenen Temperaturen zugrunde gelegt (Ausbeute, Gasdichte, Biomassemenge). Die Temperaturabhängigkeit dieser Größen wurde durch polynomielle Regressionsgleichungen abgebildet. Für den Teer wurde angenommen, dass dieser vollständig aus Phenol besteht, um den Wert für die Dichte festlegen zu können. Der Volumenstrom wurde aus dem gebildeten Gas-/Dampfvolumen durch Bezug auf eine mittlere Aufheizrate von 80 K/min berechnet.

Den Einfluss des Schüttungsvolumens und des Pyrolysegasvolumenstroms auf die Gasverweilzeit im Reaktor zeigt Abb. B.7. Die berechneten Werte sind Tab. B.9 und Tab. B.10 zu entnehmen. Unter Berücksichtigung der Biomasse- und Quarzwolleschüttung sowie der Einbauten im Reaktor liegen die maximalen Verweilzeiten in Abhängigkeit von der Temperatur (25–750 °C) bei Durchströmung mit Argon (50 ml/min i.N.) zwischen 8,7 und 60,1 s. Die geringsten Verweilzeiten ergeben sich für GR1 aufgrund der höchsten Schüttungsporosität  $\epsilon_{sch}$  von 79 %. Die größten Werte zeigt (TO-P ( $\epsilon_{sch} = 41$  %)). Alle weiteren Biomassen weisen Schüttungsporositäten zwischen 54 und 79 % auf, so dass der im Diagramm angegebene Schwankungsbereich, welcher sich aus der Verweilzeit beim Mittelwert von  $\epsilon_{sch}=69$  % und der einfachen Standardabweichung ergibt, den überwiegenden Teil der verwendeten Einsatzstoffe widerspiegelt.

Abb. B.7 a. zeigt, dass durch das Einbringen der Schüttung und dem damit verringerten durchströmbaren Querschnitt eine Abnahme der Verweilzeit gegenüber der Betrachtung des leeren Reaktors um 20–58 % eintritt. Es ist zu berücksichtigen, dass die Berechnungen auf der idealisierten Annahme beruhen, dass sich infolge der Schüttung nur der durchströmbare

a)  $\tau = f(\epsilon_{sch})$  ohne Pyrolyseb)  $\tau$  bei der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P3)

**Abb. B.7:** Einfluss des Lückenvolumens der Schüttung und des Volumenstroms auf die Gasverweilzeit im Reaktor ( $h_{sch}=263 \text{ mm}$ ). a) Einfluss des Lückenvolumens der Schüttung ohne Pyrolyse ( $\dot{V}_{Ar}=50 \text{ ml/min i. N.}$ ) b) Einfluss des frei werdenden Volumenstroms am Beispiel der Pyrolyse von WS-P3.

Querschnitt verringert. Im realen Festbett kann das Gas aufgrund der Lage der Partikel nicht gerade nach unten abströmen, womit sich der Gasweg und somit auch die Verweilzeit verlängert.

Bei Berücksichtigung des Volumenstroms an frei werdenden flüchtigen Bestandteilen ist eine weitere deutliche Verringerung der Verweilzeit in der Hauptzersetzungsphase erkennbar (–82–90 % bei  $0,5 \cdot \dot{V}_{FB}$ ).  $\tau_R$  sinkt bei der Weizenstrohpyrolyse in diesem Bereich von 28 s auf  $< 2 \text{ s}$ , was sich günstig auf die Minimierung von Sekundärreaktionen bei der Pyrolyse auswirkt.



**Tab. B.9:** Gasverweilzeit im Reaktor in Abhängigkeit vom Lückenvolumen der Biomasseschüttung bei  $\dot{V}_{Ar}=50$  ml/min i.N.

T in °C	$\tau_{sch}$ bei $\epsilon_{sch,min}=0,41$ (TO-P)	$\tau_{sch}$ bei $\epsilon_{sch,max}=0,79$ (GR1)	$\tau_{sch}$ bei $\epsilon_{sch,m}$	$\sigma$
	in s			
10	31,3	60,1	51,8	5,9
25	29,7	57,1	49,2	5,6
50	27,4	52,7	45,4	5,1
75	25,5	48,9	42,1	4,8
100	23,8	45,6	39,3	4,4
125	22,3	42,8	36,8	4,2
150	21,0	40,2	34,6	3,9
175	19,8	38,0	32,7	3,7
200	18,7	36,0	31,0	3,5
225	17,8	34,2	29,4	3,3
250	16,9	32,5	28,0	3,2
260	16,6	31,9	27,5	3,1
270	16,3	31,3	27,0	3,1
275	16,2	31,1	26,7	3,0
300	15,5	29,7	25,6	2,9
325	14,8	28,5	24,5	2,8
350	14,2	27,3	23,5	2,7
375	13,7	26,3	22,6	2,6
400	13,2	25,3	21,8	2,5
425	12,7	24,4	21,0	2,4
450	12,3	23,5	20,3	2,3
475	11,9	22,8	19,6	2,2
500	11,5	22,0	19,0	2,1
525	11,1	21,3	18,4	2,1
550	10,8	20,7	17,8	2,0
575	10,5	20,1	17,3	2,0
600	10,2	19,5	16,8	1,9
625	9,9	19,0	16,3	1,8
650	9,6	18,4	15,9	1,8
675	9,4	18,0	15,5	1,8
700	9,1	17,5	15,1	1,7
725	8,9	17,1	14,7	1,7
750	8,7	16,6	14,3	1,6

**Tab. B.10:** Gasverweilzeit im Reaktor unter Berücksichtigung des frei werdenden Volumenstroms an flüchtigen Bestandteilen (Gas, Zersetzungswasser, Teer/Öl) am Beispiel der Pyrolyse von WS-P3

T in °C	$\tau_{R,leer}$	$\tau_{sch} (\epsilon_{sch}=0,62)$				
	$\dot{V}_{Ar}$	$\dot{V}_{Ar}$	$\dot{V}_{Ar}+\dot{V}_{Gas}$	$\dot{V}_{Ar}+$ $0,5 \cdot \dot{V}_{Gas}$	$\dot{V}_{Ar}+$ $0,5 \cdot (\dot{V}_{Gas}+\dot{V}_{ZW})$	$\dot{V}_{Ar}+$ $0,5 \cdot (\dot{V}_{Gas}+\dot{V}_{ZW}+\dot{V}_{T/\ddot{O}})$
10	75,4	46,9	46,9	46,9	46,9	46,9
25	71,6	44,6	44,6	44,6	44,6	44,6
50	66,0	41,1	41,1	41,1	41,1	41,1
75	61,3	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2
100	57,2	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6
125	53,6	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4
150	50,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4
175	47,6	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
200	45,1	28,1	28,1	28,1	28,1	28,1
225	42,8	26,7	26,7	26,7	26,7	26,7
250	40,8	25,4	25,4	25,4	25,4	25,4
260	40,0	24,9	12,3	16,3	0,7	0,7
270	39,3	24,5	3,8	6,6	2,4	2,0
275	38,9	24,2	3,2	5,7	1,9	1,6
300	37,2	23,2	2,6	4,6	1,5	1,3
325	35,7	22,2	2,1	3,7	1,2	1,0
350	34,2	21,3	1,8	3,4	1,1	0,9
375	32,9	20,5	1,8	3,2	1,0	0,9
400	31,7	19,7	1,8	3,2	1,1	0,9
425	30,6	19,0	1,9	3,4	1,2	1,0
450	29,5	18,4	2,0	3,6	1,3	1,1
475	28,5	17,8	2,2	3,8	1,5	1,3
500	27,6	17,2	2,4	4,1	1,7	1,5
525	26,7	16,6	2,5	4,4	1,8	1,6
550	25,9	16,1	2,6	4,5	1,8	1,7
575	25,2	15,7	2,6	4,4	1,6	1,6
600	24,4	15,2	2,4	4,1	1,4	1,4
625	23,8	14,8	2,2	3,8	1,1	1,1
650	23,1	14,4	1,9	3,4	0,9	0,9
675	22,5	14,0	1,7	3,0	0,7	0,7
700	21,9	13,7	1,5	2,7	0,6	0,6
725	21,4	13,3	1,4	2,6	0,5	0,5
750	20,9	13,0	1,4	2,5	0,4	0,4

## B.9 Berechnungen zum Pyrolysegas

Die Berechnungswege zur Ermittlung der Masse an Pyrolysegas, der Pyrolysegasdichte, des Energieinhaltes und der Elementarzusammensetzung werden nachfolgend erläutert. Die dafür notwendigen Stoffwerte der Gaskomponenten sind in Tab. B.11 zusammengefasst.

**Tab. B.11:** Stoffdaten der relevanten Gasspezies – Molmasse und Normdichte nach DIN 1871, Brennwert und Heizwert nach DIN 51857

Gaskomponente	Molmasse	Dichte	Brennwert	Heizwert
	in kg/kmol	in kg/m <sup>3</sup> i.N.	H <sub>O</sub> (25 °C) in MJ/kmol	H <sub>U</sub> (25 °C) in MJ/kmol
Ar	39,948	1,7841	–	–
H <sub>2</sub>	2,016	0,0899	285,83	241,81
CH <sub>4</sub>	16,043	0,7175	890,63	802,60
CO	28,010	1,2506	282,91	282,91
CO <sub>2</sub>	44,010	1,9767	–	–
H <sub>2</sub> S	34,082	1,5359	562,01	517,99
COS	60,076	2,7211	548,23	548,23
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,070	1,3551	1.560,69	1.428,64
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,054	1,2611	1.411,18	1.323,15
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,038	1,1772	1.301,05	1.257,03
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	2,0098	2.219,17	2.043,11
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,081	1,9138	2.058,02	1.925,97
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40,065	1,8301	1.943,11	1.855,08
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123	2,6956	2.868,20	2.648,12
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123	2,7091	2.877,40	2.657,32

Die analytisch ermittelten Werte für die Gaszusammensetzung ( $v_{j,i}$ ) liegen für die Gesamtgasprobe (ältere Versuche) bzw. für verschiedene Einzelgasproben (neuere Versuche), welche in Summe das Gesamtgas bilden, vor. Zudem werden die im Versuchsprotokoll erfassten Daten für die Probenahmezeiten  $t_i$ , das verdrängte Flüssigkeitsvolumen  $V_{Fl,i}$ , sowie die Raumtemperatur  $T_U$  und der Luftdruck  $p_U$  benötigt.

Die Indizierung  $i$  und  $j$  geben an:

$$\begin{aligned}
 i & \dots \text{Anzahl der Gasprobenahmen mit} & i \geq 1 \\
 j & \dots \text{Pyrolysegasspezies mit} & j = \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{COS}, \\
 & & \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_6, \\
 & & \text{C}_3\text{H}_4, \text{i-C}_4\text{H}_{10}, \text{n-C}_4\text{H}_{10}
 \end{aligned}$$

Die Zeitintervalle  $\Delta t_i$  zwischen den Gasproben berechnen sich aus den Probenahmezeiten  $t_i$  nach Gl. B.7:

$$\Delta t_i = t_{i+1} - t_i \quad (\text{B.7})$$

### Berechnung der Spülgas-, Pyrolysegasvolumina und der Pyrolysegaszusammensetzung

Zunächst sind die ermittelten Volumen an verdrängter NaCl-Lösung  $V_{Fl,i}^U$  in den Zeitintervallen über die Idealgasgleichung auf den Normzustand umzurechnen (s. Gl. B.8).

$$V_{Fl,i}^0 = \frac{T_0}{T_U} \cdot \frac{p_U}{p_0} \cdot V_{Fl,i}^U \quad (\text{B.8})$$

Um das Pyrolysegasvolumen im Zeitintervall  $\Delta t_i$  zu ermitteln, ist das berechnete Flüssigkeitsvolumen im Normzustand um den Anteil an Argon und Flaschluf (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) zu korrigieren (s. Gl. B.9).

$$V_{Gas,i} = (1 - (v_{N_2,i} + v_{O_2,i})/100) \cdot (V_{Fl,i}^0 - V_{Ar,i}) \quad (\text{B.9})$$

Der Volumenstrom an Argon im Normzustand ergibt sich aus der Kennlinie des MFC bei einem bestimmten Vordruck. Die Kennlinie lässt sich bei einem Vordruck von 20 bar mit der folgenden linearen Regressionsgleichung beschreiben. Der Argonvolumenstrom ist hierbei lediglich eine Funktion des eingestellten Sollwertes am MFC-Steuergerät  $s_{MFC}$ .

$$\dot{V}_{Ar} = 7,0682 \cdot s_{MFC} + 0,3092 \quad (\text{B.10})$$

Für den verwendeten Einstellwert von 7 % ergibt sich nach Gl. B.10 ein Volumenstrom von 49,88 ml/min i. N..

Das Gesamtvolumen an Spülgas berechnet sich entweder aus dem eingestellten Volumenstrom am MFC und der Versuchsdauer  $t_{ges}$  (s. Gl. B.11) oder aus der Summe der Spülgasvolumina  $V_{Ar,i}$  in den Zeitintervallen  $\Delta t_i$  (s. Gleichung B.12).

$$V_{Ar} = t_{ges} \cdot \dot{V}_{Ar} \quad (\text{B.11})$$

$$V_{Ar} = \sum_{i=1}^n (t_i \cdot \dot{V}_{Ar}) \quad (\text{B.12})$$

Durch Aufsummieren der einzelnen Pyrolysegasvolumina in den Zeitintervallen erhält man das Gesamtvolumen des Pyrolysegases  $V_{Gas}$  (s. Gl. B.13).

$$V_{Gas} = \sum_{i=1}^n (V_{Gas,i}) \quad (\text{B.13})$$

Die Berechnung der Volumenanteile im gesamten Pyrolysegases  $v_j$  erfolgt nach Gl. B.14. Die Summe aller  $v_j$  ergibt 100 Vol.-%. Die analytisch ermittelten Volumenanteile der verschiedenen

Gasspezies  $v_{i,j}^{GC}$  werden zunächst aufsummiert. Die Differenz zu 100 Vol.-% wird als Wert für das Spülgas Argon angenommen, da dies aufgrund der Sauerstoffmessung nicht mit bestimmt wird. Die Anteile werden auf den Anteil ohne Argon normiert. Anschließend ist die Gasanalyse um die Anteile an Falschluff ( $N_2$ ,  $O_2$ ) zu korrigieren und auf den verbleibenden Anteil der Pyrolysegasspezies zu normieren. Aus dieser Vorgehensweise ergeben sich die Volumenanteile der Pyrolysegaskomponenten  $v_{i,j}$  im Zeitintervall  $\Delta t_i$ .

$$v_j = \sum_{i=1}^n (v_{i,j} \cdot V_{Gas,i}) \quad (B.14)$$

### Berechnung von Masse, Dichte und Heizwert des Pyrolysegases

Die Masse des im Versuch freigesetzten Pyrolysegases  $m_{Gas}$  ergibt sich nach Gl. B.15 aus den aufsummierten Massen aller einzelnen Gasspezies  $m_j$ . Letztere lassen sich nach Gl. B.16 ermitteln.

$$m_{Gas} = \sum_{j=1}^m m_j \quad (B.15)$$

$$m_j = v_j \cdot V_{Gas} \cdot M_j \quad (B.16)$$

$$x_j = \frac{m_j}{m_{Gas}} \quad (B.17)$$

$$x_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{m_{Gas,i}} \quad (B.18)$$

Die Berechnung der Pyrolysegasdichte  $\rho_{Gas}$  im Normzustand erfolgt über die Mischungsregel aus den Normdichten  $\rho_j$  und Volumenanteilen  $v_j$  der einzelnen Gaskomponenten (s. Gl. B.19). Für die Pyrolysegasdichte  $\rho_{Gas,i}$  im Zeitintervall  $\Delta t_i$  werden die Werte  $\rho_{i,j}$  und  $v_{i,j}$  verwendet.

$$\rho_{Gas} = \sum_{j=1}^m (v_j \cdot \rho_j) \quad (B.19)$$

Der Heizwert des Pyrolysegases  $H_{U,Gas}$  berechnet sich ebenfalls über die Mischungsregel aus den Heizwerten  $H_{U,j}$  und Volumenanteilen  $v_j$  der einzelnen Gaskomponenten (s. Gl. B.20). Für den Heizwert des Pyrolysegases  $H_{U,Gas,i}$  im Zeitintervall  $\Delta t_i$  werden die Werte  $H_{U,i,j}$  und  $v_{i,j}$  verwendet.

$$H_{U,Gas} = \sum_{j=1}^m (v_j \cdot H_{U,j}) \quad (B.20)$$

### Berechnung der Elementarzusammensetzung des Pyrolysegases

Zur Berechnung der Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff im Pyrolysegas sind zunächst die Elementmassen zu berechnen (s. Gl. B.21) am Beispiel des Kohlenstoffs).

Dabei gibt  $n_j$  die Anzahl der Atome des jeweiligen Elementes in der Gasspezies an. Durch den Bezug der Elementmasse auf die Gesamtmasse des Pyrolysegases  $m_{Gas}$  (s. Gl. B.22), am Beispiel Kohlenstoff) erhält man anschließend den Elementgehalt in Ma.-% bzw.  $\frac{g_{Element}}{g_{Gas}}$ . Die Summe der Gehalte an C, H, O und S ergibt 100 % bzw. 1 (s. Gl. B.23).

$$m_{Gas}^C = \sum_{j=1}^m (m_j \cdot n_j^C) \quad (B.21)$$

$$x_{Gas}^C = \frac{m_{Gas}^C}{m_{Gas}} \cdot 100 \% \quad (B.22)$$

$$100 = x_{Gas}^C + x_{Gas}^H + x_{Gas}^O + x_{Gas}^S \quad (B.23)$$

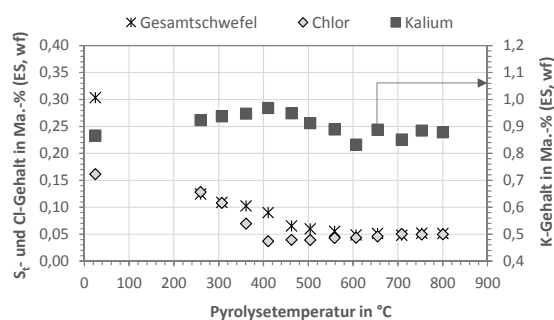
## B.10 Weiterführende Informationen zu den Bilanzannahmen

**Tab. B.12:** Berechneter CO<sub>2</sub>-Anteil aus in den Einsatzstoffen enthaltenen Carbonaten. *Berechnung auf Basis der Mineralphasenanteile (RDA) und dem Aschegehalt bei 550 °C*

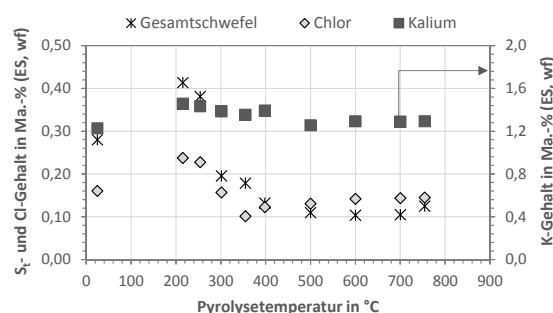
Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	x <sub>CO<sub>2</sub>,Carbonat</sub> in Ma.-% (wf)
<i>Holzartige Biomasse</i>		
SRH-FI	2276	0,05
WRH	2472	0,39
SRH-BU	2309	0,06
KU-P	2469	0,35
RI	2722	0,57
<i>Biopolymere</i>		
XY	2664	–
A-LIG2	2665	3,47/1,83
<i>Torf</i>		
TO-P	1981	–
TO-F	2808	–
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>		
WS-P1	2275	0,14
WS-P2	2296	0,03
WS-P3	2762	0,08
WSgr-P	2297	0,05
RS	2386	1,41
LPH	2480	0,05
MIS	2721	0,00
TGP	2471	0,16
<i>Ölpflanzen</i>		
DK	2470	0,22
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>		
GS	2365	0,01
RGPS	2473	0,01
GRS	2474	0,02
MS	2475	0,02
<i>Verarbeitungsrückstände</i>		
AT	2599	0,55
GR1	2650	–

## Exkurs zur Temperaturabhängigkeit des Kalium-, Natrium-, Chlor- und Gesamtschwefelgehalts im Feststoff

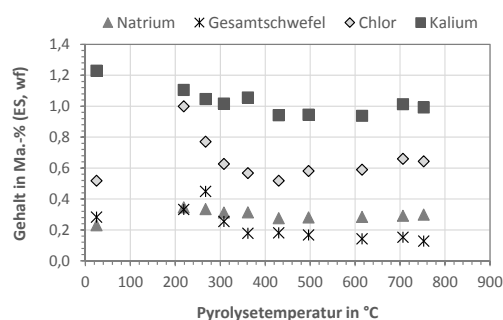
Abb. B.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gehalte an Gesamtschwefel, Alkalien (K, Na) und Chlor im Feststoff bei der Pyrolyse verschiedener Biomassen. Für die Darstellung wurden Biomassen ausgewählt, die vergleichsweise hohe Gehalte an Alkalien und Chlor enthalten und den allgemeinen Trend für die anderen Biomassen wiedergeben. Die Ermittlung der Gehalte an K, Na und Cl erfolgte mittels RFA am Koks (nicht an der Asche). Die Werte für den Gesamtschwefel stammen aus der Elementaranalyse. Zum Vergleich sind die Ausgangsgehalte des jeweiligen Elements angegeben. Hier stammen die Werte für Na, K und Cl aus der RFA der bei 550 °C hergestellten Asche und wurden über den Aschegehalt auf die Ausgangsbio-masse umgerechnet (vgl. Werte in Tab. C.8 im Anhang C). Eine Ausnahme bildet WS-P3 (Bestimmung der Elementgehalte mittels RFA am Weizenstroh und nicht an dessen Asche).



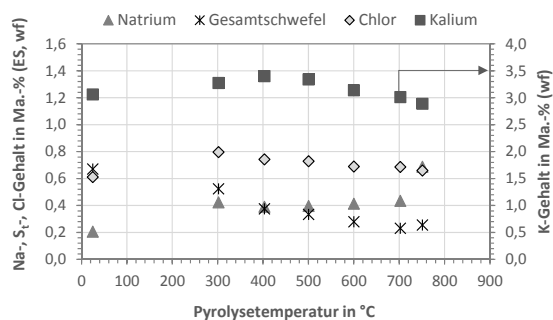
a) Weizenstroh (WS-P3)



b) Landschaftspflegeheu (LPH)



c) Grassilage (GS)



d) Gärrest (GR1)

**Abb. B.8:** Temperaturabhängigkeit der Gehalte an Gesamtschwefel  $S_t$  und Alkalien (Kalium, Natrium) im Feststoff bei der Pyrolyse verschiedener Biomassen

In Abb. B.8 ist trotz der geringen **Gesamtschwefelgehalte** eine Abnahme im Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C erkennbar, die auf die Freisetzung des organisch gebundenen



Schwefels zurückzuführen ist. Einzelne Ausreißer (z. B. Abb. B.8 b bei 200 bzw. 250 °C bzw. Abb. B.8 b bei 250 °C weisen zwar auf die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung hin, verändern den allgemeinen Trend jedoch nicht.

Die ermittelten **Kaliumgehalte im Feststoff** in Abhängigkeit von der Temperatur lassen aufgrund der Messgenauigkeiten keine genauen Rückschlüsse zu, ob eine Verflüchtigung des Elements bei den untersuchten Pyrolysetemperaturen stattfindet. Bei der Pyrolyse von WS-P3 schwanken die Kaliumgehalte im Feststoff für verschiedene Pyrolysetemperaturen zwischen +0,10 und -0,04 Ma.-% um den Ausgangswert von 0,87 Ma.-% (wf). Bei der Pyrolyse von GS (s. Abb. B.8 c) ist eine kontinuierliche Abnahme über den untersuchten Temperaturbereich erkennbar, wobei die Differenz maximal 0,27 Ma.-% (23 % des im Einsatzstoff enthaltenen Kaliums) beträgt. Bei LPH und GR1 liegt der Gehalt im Feststoff bei der niedrigsten Pyrolysetemperatur etwa 0,2 Ma.-% wf über dem des Ausgangsstoffes. Mögliche Ursachen können neben einer Verflüchtigung des Kaliums bei der Veraschung auch Ungenauigkeiten bei der RFA-Messung an den pyrolysierten Feststoffen oder Probeninhomogenitäten sein. Wird der Freisetzungsgrad an Kalium auf die niedrigste Pyrolysetemperatur bezogen, werden bei beiden Einsatzstoffen maximal 14 % des Kaliums entbunden (LPH: 0,20; GR1: 0,38 Ma.-% wf).

Eine Freisetzung von < 20 % an Natrium und Kalium bei Temperaturen unterhalb von 500 °C wurde auch von KEOWN ET AL. (2005) für die Pyrolyse von Bagasse bei langsamen Aufheizraten im Festbett festgestellt. Die Autoren geben neben der Verflüchtigung von Alkalichloriden die Freisetzung in Form leichter Carboxylate (z. B. Formiate und Acetate) als mögliche Begründung an und beziehen sich dabei auf die Arbeiten von QUYN ET AL. (2002) zur Pyrolyse Viktorianischer Braunkohle. QUYN ET AL. (2002) identifizierten die Entbindung leichter Carboxylate (Acetate, Formiate, Oxalate) als wesentlichen Mechanismus für die Natriumfreisetzung bei Temperaturen unterhalb von 600 °C. Zwischen 500 und 750 °C kam es in den Untersuchungen von RAHIM ET AL. (2013) und KEOWN ET AL. (2005) nur zu einer sehr geringen Freisetzung an Na und K.

Die hier festgestellte geringe K-Freisetzung bis 800 °C geht auch mit den Ergebnissen von VAN LITH ET AL. (2008) und KNUDSEN ET AL. (2004) für verschiedene Strohsorten bzw. Holz und Rinde konform. VAN LITH ET AL. (2008) weisen zudem auf den Einfluss der Biomassezusammensetzung auf die Alkalienfreisetzung hin.

Ob die geringen Differenzen auf Ungenauigkeiten bei der Messung oder aber auf rohstoffspezifische Unterschiede bei der Einbindung der Elemente zurückzuführen sind, kann anhand der Ergebnisse nicht abschließend geklärt werden. Eine signifikante Beeinflussung der Bilanzergebnisse durch die möglicherweise stattfindende K-Freisetzung (< 0,38 Ma.-%) besteht nicht.

Eine **Freisetzung von Natrium** mit steigender Pyrolysetemperatur ist weder bei GS noch bei GR1 zu beobachten (s. Abb. B.8 c., d.). Die Differenzen zwischen Koks und Ausgangsstoff

liegen im Rahmen der Messungenauigkeit der genutzten Methode. Bei den anderen Biomassen (Ausnahme: XY, A-LIG) spielt Na aufgrund der niedrigen Gehalte keine Rolle.

Die Ausgangswerte des **Elements Chlor** liegen außer bei WS-P3 unterhalb des Gehaltes im bei 200 bzw. 250 °C pyrolysierten Feststoff (s. Abb. B.8). Die bereits bei etwa 250 °C beginnende Chlorfreisetzung (SALEH ET AL., 2014; WANG ET AL., 2010) führt während der Veraschung der Proben zur Entbindung von Cl und somit zu einer Unterbestimmung des Gehalts in der Biomasse mit der RFA an der Asche (550 °C). Dies wird auch dadurch bestätigt, dass der analytisch ermittelte Chlorgehalt der Einsatzstoffe in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den bei 450 bzw. 500 °C hergestellten Koksen liegt. Ein Vergleich der Bestimmungsmethoden für Chlor für WS-P3 bestätigt dies (RFA 550 °C Asche (umgerechnet auf ES, wf): 0,11 Ma.-% wf; RFA Ausgang: 0,16 Ma.-% wf; Aufschluss im Bombenkalorimeter, Cl-Gehalt mit Ionenchromatographie: 0,196 Ma.-% wf). Die angegebenen Freisetzungsgrade werden daher nachfolgend auf den Wert bei der niedrigsten Pyrolysetemperatur bezogen.

Das **Element Chlor** wird bei der Pyrolyse von WS-P3, GS und LPH bereits zwischen 200 und 450 °C in signifikanten Größenordnungen ( $< 75$ ,  $< 57$  bzw.  $< 48$  %) freigesetzt (s. Abb. B.8). Dies geht konform mit den Ergebnissen von SALEH ET AL. (2014), RAHIM ET AL. (2013), WANG ET AL. (2010) und KNUDSEN ET AL. (2004). GR1 bildet aufgrund der geringen aber kontinuierlichen Freisetzung über den gesamten Temperaturbereich ( $< 20$  %) eine Ausnahme, die möglicherweise auf andere Einbindungsformen des Chlors zurückzuführen ist. Auch RAHIM ET AL. (2013) weisen auf die Abhängigkeit von Cl-Freisetzung und Einbindungsform hin.

Hölzer und Rinde zeigen bis 500 °C eine nahezu vollständige Freisetzung (SALEH ET AL., 2014; VAN LITH ET AL., 2008). Die Ergebnisse dieser Arbeit mit einer Cl-Entbindung von 80 und 100 % bei den holzartigen Biomassen bestätigen dies. Landwirtschaftliche Biomassen zeigen demnach auch bis 800 °C eine unvollständige Chlorfreisetzung (vgl. KNUDSEN ET AL., 2004). Nach KNUDSEN ET AL. (2004) wird bei Biomassen mit geringeren Chlorgehalten ein größerer Anteil entbunden. Sowohl VAN LITH ET AL. (2008) als auch KNUDSEN ET AL. (2004) weisen auf den Einfluss der organischen Biomassestrukturen auf die Cl-Freisetzung hin.

RAHIM ET AL. (2013) erzielten für die Pyrolyse von Rinde abhängig von Reaktorkonfiguration und Betriebsbedingungen unterschiedliche Freisetzungsgrade für Cl, die von einer vollständigen Entbindung bei 400 °C (Gas: 23 %, Teer/Öl: 77 %) bis hin zu einer Einbindung von 45 % des Chlors im Koks bei 600 °C reichten. RAHIM ET AL. (2013) begründen dies mit der Rekombination flüchtiger Chlorverbindungen an der Koksmatrix bzw. an Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen. Auch SALEH ET AL. (2014) führen dies als Begründung bei ihren Untersuchungen mit Holz und Stroh an. Die Ausführungen von SALEH ET AL. (2014) und RAHIM ET AL. (2013) liefern möglicherweise die Begründung für das leichte Ansteigen der Chloreinbindung im Koks oberhalb von 400 bis 450 °C, das im Rahmen dieser Arbeit bei

einigen Biomassen auftrat (s. Abb. B.8 a.–c.).

Eine vollständige Cl-Freisetzung ( $> 96\%$ ) wiesen die entmineralisierten Biomassen (MS-de, WRH-de) auf, da das enthaltene Chlor aus dem Waschvorgang mit HCl stammt und somit in wasserlöslicher Form vorliegt. Zudem ist eine Einbindung über Alkali- bzw. Erdalkalichloride nicht möglich, weil diese bei der Entmineralisierung weitestgehend entfernt wurden.

Als **Entbindungsmechanismus für Chlor** bei Temperaturen unterhalb von  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktion zwischen Alkalichloriden und sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Feststoffoberfläche (z. B. Carboxyl- und Phenolgruppen) genannt (CHEN ET AL., 2016; VAN LITH ET AL., 2008; KNUDSEN ET AL., 2004). Dabei kommt es zur Bildung von Carboxylaten (z. B. -COOK) und HCl (KNUDSEN ET AL., 2004) bzw. Methylchlorid (CHEN ET AL., 2016; SALEH ET AL., 2014). Diese Reaktion der Chlorfreisetzung führt nach VAN LITH ET AL. (2008) zudem zu einer verringerten Freisetzung für Alkalichloride in die Gasphase bei Temperaturen oberhalb von  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . KNUDSEN ET AL. (2004) geben an, dass ein Großteil des Cl in Form von HCl entbunden wird und führen dies auch darauf zurück, dass ca.  $90\%$  des in der Biomasse enthaltenen Chlors in wasserlöslicher Form vorliegen.

Die Freisetzung des Chlors spielt für die Bilanzierung bzw. die Bilanzgenauigkeit eine geringe Rolle. Selbst eine Abnahme von etwa  $0,4\text{ Ma.-% (wf)}$  wie bei der Pyrolyse der Grassilage ist nicht bilanzrelevant, da dieser Chloranteil im Aschegehalt der Biomasse nicht berücksichtigt ist. Das gebildete HCl (vgl. VAN LITH ET AL., 2008; KNUDSEN ET AL., 2004) sollte in der Gasphase verbleiben und geht in das Gesamtgasvolumen ein. Gebildetes Methylchlorid (vgl. SALEH ET AL., 2014) sollte im Kondensat mengenmäßig erfasst werden, spielt jedoch aufgrund der getroffenen Bilanzannahmen (vgl. BA6, Abschnitt 3.4.1) im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle.

## C Ergebnisse zur Einsatzstoffcharakterisierung

### C.1 Brennstofftechnische Parameter

**Tab. C.1:** Immediatanalyse (Angaben in Ma.-%) sowie Brenn- und Heizwert (Angaben in kJ/kg) der verwendeten Einsatzstoffe – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung		Wasser	A (550 °C)	FB	C <sub>Fix</sub> *	Brennwert	Heizwert
Abkürzung	Nr.	in Ma.-% (roh)	in Ma.-% (wf)			in kJ/kg (wf)	
<i>Holzartige Biomasse</i>							
SRH-FI	2276	6,1	0,3	85,7	14,0	19.711	18.378
WRH	2472	12,5	1,5	78,5	20,0	20.154	18.881
SRH-BU	2309	11,9	0,6	84,1	15,3	19.302	17.977
KU-P	2469	9,7	1,5	83,3	15,2	19.503	18.212
RI	2722	12,6	3,5	71,2	25,3	20.407	19.233
<i>Biopolymere</i>							
FSZ	2621	3,3	0,8	91,6	7,6	17.875	16.560
XY	2664	6,9	8,4	74,5	17,1	16.523	15.330
A-LIG1	2623	9,3	22,1	45,5	32,4	21.837	20.856
A-LIG2	2665	9,0	23,5	45,3	31,2	21.856	20.890
<i>Torf</i>							
TO-P	1981	7,1	3,1	72,3	24,6	21.100	19.901
TO-F	2808	57,7	19,4	56,8	23,8	19.186	18.224

\* Differenzbildung

**Tab. C.2:** Immediatanalyse (Angaben in Ma.-%) sowie Brenn- und Heizwert (Angaben in kJ/kg) der verwendeten Einsatzstoffe – Halmgutartige Biomasse, Ölplanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände, entmineralisierte Biomassen

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	Wasser in Ma.-% (roh)	A (550 °C) in Ma.-% (wf)	FB	C <sub>Fix</sub> *	Brennwert in kJ/kg (wf)	Heizwert
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>							
WS-P1	2275	6,8	8,2	73,2	18,6	17.939	16.724
WS-P3	2762	10,9	6,9	75,9	17,2	18.137	16.922
WSgr	2297	7,7	6,8	76,3	16,9	18.541	17.284
RS	2386	3,2	7,9	75,6	16,5	17.808	16.620
LPH	2480	11,9	9,0	73,9	17,1	18.218	16.966
MIS	2721	8,4	2,1	80,2	17,7	19.326	18.036
TGP	2471	13,1	4,5	80,2	15,3	18.257	16.954
<i>Ölplanzen</i>							
DK	2470	10,2	7,5	75,5	17,0	20.629	19.215
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>							
GS	2365	4,5	6,7	75,4	17,9	18.540	17.309
RGPS	2473	7,9	9,5	75,9	14,6	18.818	17.521
GRS	2474	6,5	8,9	75,2	15,9	18.334	17.057
MS	2475	13,1	4,2	80,9	14,9	18.559	17.225
<i>Verarbeitungsrückstände</i>							
AT	2599	8,4	4,0	79,2	16,8	18.197	16.898
GR1	2650	9,9	30,8	53,1	16,1	14.837	13.953
<i>Entmineralisierte Biomassen</i>							
WRH-de	2472-de	1,7	0,3	74,6	25,1	19.923	18.633
WS-P1-de	2275-de	2,1	6,1	69,7	24,2	18.293	17.039
MS-de	2475-de	2,1	2,7	77,8	19,5	19.345	18.005

\* Differenzbildung

**Tab. C.3:** Elementaranalyse der verwendeten Einsatzstoffe (Angaben in Ma.-% wf) sowie O/C-, H/C- und N/C-Atomverhältnis – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung	C	H	N	S <sub>t</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>C</sub>	O*	O/C	H/C	N/C	
Abkürzung	Nr.	in Ma.-% (wf)									
<i>Holzartige Biomasse</i>											
SRH-FI	2276	50,7	6,1	0,2	0,1	0,0	0,1	42,6	0,631	1,434	0,003
WRH	2472	51,3	5,8	0,3	0,1	0,0	0,1	41,0	0,600	1,347	0,005
SRH-BU	2309	49,7	6,1	0,2	0,2	0,0	0,2	43,2	0,653	1,462	0,003
KU-P	2469	49,8	5,9	0,6	0,1	0,0	0,1	42,1	0,635	1,412	0,010
RI	2722	52,8	5,4	0,3	0,2	0,0	0,2	37,8	0,537	1,219	0,005
<i>Biopolymere</i>											
FSZ	2621	46,0	6,0	0,2	0,4	0,0	0,4	46,6	0,761	1,554	0,004
XY	2664	43,3	5,5	0,0	0,2	n.b.	—	42,6	0,739	1,514	0
A-LIG1	2623	51,9	4,5	0,1	4,4	3,8	0,6	20,8	0,301	1,033	0,002
A-LIG2	2665	53,8	4,4	0,1	4,6	3,5	1,1	17,1	0,190	0,975	0,002
<i>Torf</i>											
TO-P	1981	53,0	5,5	1,3	0,2	0,0	0,2	36,9	0,523	1,237	0,021
TO-F	2808	50,0	4,4	1,7	0,6	0,2	0,4	24,1	0,361	1,051	0,029

\* Differenzbildung

**Tab. C.4:** Elementaranalyse der verwendeten Einsatzstoffe (Angaben in Ma.-% wf) sowie O/C-, H/C- und N/C-Atomverhältnis – Halmgutartige Biomasse, Ölplanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände, entmineralisierte Biomassen

Probenbezeichnung		C	H	N	S <sub>t</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>C</sub>	O*	O/C	H/C	N/C
Abkürzung	Nr.	in Ma.-% (wf)									
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>											
WS-P1	2275	45,6	5,6	0,6	0,2	0,1	0,1	39,9	0,657	1,463	0,011
WS-P3	2762	45,9	5,6	0,6	0,3	0,1	0,2	40,8	0,667	1,454	0,011
WSgr	2297	46,6	5,8	0,9	0,2	0,1	0,1	39,8	0,641	1,483	0,017
RS	2386	45,7	5,4	1,1	0,5	0,3	0,2	39,7	0,652	1,408	0,021
LPH	2480	45,8	5,7	1,7	0,3	0,2	0,1	37,7	0,618	1,483	0,032
MIS	2721	48,7	5,9	0,2	0,2	0,0	0,2	42,9	0,661	1,444	0,004
TGP	2471	46,2	6,0	1,0	0,2	0,1	0,1	42,2	0,686	1,547	0,019
<i>Ölpflanzen</i>											
DK	2470	49,2	6,5	4,6	0,6	0,2	0,4	31,8	0,485	1,574	0,080
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>											
GS	2365	46,8	5,7	1,4	0,3	0,2	0,1	39,3	0,630	1,451	0,026
RGPS	2473	45,9	6,0	2,2	0,3	0,1	0,2	36,2	0,592	1,558	0,041
GRS	2474	45,3	5,9	1,5	0,3	0,1	0,2	38,2	0,633	1,552	0,028
MS	2475	46,3	6,1	1,1	0,2	0,1	0,1	42,2	0,684	1,570	0,020
<i>Verarbeitungsrückstände</i>											
AT	2599	46,1	6,0	0,8	0,2	0,1	0,1	43,0	0,699	1,551	0,015
GR1	2650	37,4	4,1	2,5	0,7	0,3	0,4	24,8	0,492	1,306	0,057
<i>Entmineralisierte Biomassen</i>											
WRH-de	2472-de	51,7	5,8	0,2	0,2	n.b.	–	41,8	0,608	1,342	0,003
WS-P1-de	2275-de	47,3	5,6	0,4	0,3	n.b.	–	40,3	0,641	1,417	0,007
MS-de	2475-de	49,2	6,0	0,9	0,3	n.b.	–	40,9	0,624	1,463	0,017

\* Differenzbildung

**Tab. C.5:** Ergebnisse zur Röntgenfluoreszenzanalyse der 550 °C Aschen, Angaben als Oxide in Ma.-% – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung		Oxidgehalte der 550 °C Asche in Ma.-%													
Abkürzung	Nr.	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ΣSpuren
<i>Holzartige Biomasse</i>															
SRH-FI	2276	17,89	n.n.	8,17	1,51	7,16	2,96	2,25	0,05	13,25	39,64	0,09	1,89	0,43	4,72
WRH	2472	27,60	0,26	4,80	1,63	5,42	3,83	2,06	0,09	11,18	39,32	0,08	0,69	0,31	2,72
SRH-BU	2309	22,52	1,55	10,94	1,00	1,29	2,93	3,00	0,12	27,68	24,91	0,02	0,66	0,41	2,98
KU-P	2469	22,70	0,28	4,10	0,70	1,00	12,28	2,50	0,09	20,18	35,08	0,02	0,30	0,19	0,59
RI	2722	19,80	0,26	3,20	3,64	27,54	2,85	2,25	0,13	7,87	30,10	0,17	1,51	0,05	0,62
<i>Biopolymere</i>															
FSZ	2621	nicht durchgeführt, da zu geringer Ascheanteil													
XY	2664	nicht durchgeführt, da zu geringer Ascheanteil und begrenzte Probemenge													
A-LIG1	2623	nicht durchgeführt, begrenzte Probemenge													
A-LIG2	2665	nicht durchgeführt, begrenzte Probemenge													
<i>Torf</i>															
TO-P	1981	1,25	0,91	4,47	10,00	44,21	2,70	2,63	0,12	1,60	12,62	0,31	18,65	0,11	0,43
TO-P (Asche 815 °C)		0,62	0,45	3,81	7,45	44,03	2,90	4,00	0,04	1,42	13,32	0,31	21,10	0,12	0,43
TO-F		0,61	0,37	1,23	16,30	61,33	0,85	3,18	0,05	2,26	4,88	0,70	7,86	0,17	0,21
TO-F (Asche 815 °C)	2808	–	0,39	1,51	16,10	62,69	0,93	2,85	n.n.	2,30	4,65	0,69	7,53	0,17	0,20



**Tab. C.6:** Ergebnisse zur Röntgenfluoreszenzanalyse der 550 °C Aschen, Angaben als Oxide in Ma.-% – Halmgutartige Biomasse, Ölpflanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände

Probenbezeichnung		Oxidgehalte der 550 °C Asche in Ma.-%													
Abkürzung	Nr.	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ΣSpuren
Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände															
WS-P1	2275	18,59	n.n.	4,72	0,36	38,39	0,94	2,22	2,02	25,90	6,46	0,02	0,25	0,05	0,07
WS-P3	2762	3,81	0,43	2,20	0,76	62,78	1,82	3,45	1,65	15,78	6,67	0,06	0,41	0,06	0,13
WSgr	2297	3,09	n.n.	2,62	0,97	61,88	2,50	3,64	0,92	15,20	8,32	0,07	0,60	0,07	0,12
RS	2386	20,04	2,20	2,18	0,70	2,50	3,16	9,35	6,90	26,63	26,01	0,04	0,13	0,02	0,13
LPH	2480	1,87	0,22	2,90	2,00	51,80	5,71	4,55	1,79	16,45	11,43	0,11	0,93	0,04	0,20
MIS	2721	2,12	0,35	3,80	0,31	47,99	4,10	3,50	1,92	30,10	5,20	0,02	0,30	0,06	0,22
TGP	2471	4,48	0,23	3,40	0,97	52,89	6,83	2,93	0,33	16,45	10,67	0,07	0,55	0,03	0,17
Ölpflanzen															
DK	2470	1,89	n.n.	9,70	0,47	1,90	32,83	5,24	0,54	37,60	9,13	0,02	0,40	0,06	0,22
Silierte Anbaubiomasse															
GS	2365	0,61	4,70	4,28	4,26	30,49	5,26	5,33	7,70	21,97	11,54	0,51	3,01	n.n.	0,34
RGPS	2473	1,82	0,93	2,18	1,90	43,52	5,80	4,05	4,50	25,80	6,80	0,22	2,30	0,05	0,12
GRS	2474	1,56	0,67	2,40	3,80	52,81	5,50	3,06	2,80	16,90	6,25	0,33	3,70	0,08	0,15
MS	2475	1,10	0,52	4,71	3,50	41,65	12,10	4,00	0,76	20,20	7,73	0,34	3,14	0,04	0,21
Verarbeitungsrückstände															
AT	2599	13,30	0,50	4,06	1,02	14,00	7,41	3,88	0,60	21,84	25,50	0,13	7,20	0,09	0,47
GR1	2650	0,73	0,90	5,72	4,75	47,86	7,83	3,20	1,99	11,98	10,01	0,52	4,17	0,04	0,30

**Tab. C.7:** Elementgehalte in den verwendeten Biomassen, berechnet auf Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse der 550 °C Aschen und dem Aschegehalt bei 550 °C, Angaben in mg/kg Biomasse (wf) – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung		Elementgehalte in mg/kg Biomasse (wf)													Ba	ΣSpuren	Σ Elemente – S <sub>A</sub>
Abkürzung	Nr.	Canorg	Na	Mg	Al	Si	P	S <sub>A</sub>	Cl	K	Ca	Ti	Fe				
<i>Holzartige Biomasse</i>																	
SRH-FI	2276	146	n.n.	148	24	100	39	27	1	330	850	2	40	12	142	1833	
WRH	2472	1130	29	434	129	381	251	124	13	1392	4215	8	73	42	409	8505	
SRH-BU	2309	369	69	396	32	36	77	72	7	1379	1068	1	28	22	179	3661	
KU-P	2469	930	31	371	56	70	804	150	13	2513	3761	2	32	25	88	8694	
RI	2722	1891	67	676	675	4505	435	315	44	2288	7529	35	371	16	217	18749	
<i>Biopolymere</i>																	
FSZ <sup>a</sup>	2621	–	70	374	80	162	0	0 <sup>b</sup>	69	22	2260	70	45	260	n.n.	3412	
XY <sup>a</sup>	2664	–	25970	100	91	2400	142	n.b.	11800	23240	3340	n.n.	194	n.n.	n.n.	67277 <sup>c</sup>	
A-LIG1 <sup>a</sup>	2623	–	118700	n.n.	178	356	284	38300 <sup>b</sup>	235	1477	250	40	91	200	127	121937	
A-LIG2 <sup>a</sup>	2665	–	119400	n.n.	156	431	131	40000 <sup>b</sup>	234	1565	547	n.n.	119	n.n.	119	122703	
<i>Torf</i>																	
TO-P	104	104	206	828	1625	6348	362	323	37	407	2770	56	4005	31	133	16913	
TO-P (Asche 815 °C)	1981	50	97	677	1163	6068	374	472	12	347	2806	55	4352	31	127	16159	
TO-F	323	323	535	1439	16780	55746	723	2469	102	3644	6776	819	10685	302	407	98281	
TO-F (Asche 815 °C)	2808	n.n.	533	1673	15619	53714	744	2090	n.n.	3494	6086	759	9650	275	367	92915	

<sup>a</sup> Messung am Einsatzstoff (nicht an der bei 550 °C hergestellten Asche)

<sup>b</sup> Wert aus Elementaranalyse (s. Tab. C.3)

<sup>c</sup> enthält Ascheschwefel, da keine S<sub>A</sub>-Bestimmung durchgeführt

**Tab. C.8:** Elementgehalte in den verwendeten Biomassen, berechnet auf Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse der 550 °C Aschen und dem Aschegehalt bei 550 °C, Angaben in mg/kg Biomasse (wf) – Halmgutartige Biomasse, Ölpflanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände, entmineralisierte Biomassen

Probenbezeichnung		Elementgehalte in mg/kg Biomasse (wt)														
Abkürzung	Nr.	C <sub>anorg</sub>	Na	Mg	Al	Si	P	S <sub>A</sub>	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ba	ΣSpuren	Σ Elemente – S <sub>A</sub>
Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände																
WS-P1	2275	4161	n.n.	2336	157	14719	337	729	1654	17630	3788	10	145	38	56	45031
WS-P3	2762	718	218	918	277	20245	548	952	1139	9039	3289	25	197	38	88	36739
WSgr	2297	573	n.n.	1074	348	19666	742	991	626	8582	4043	29	287	42	85	36097
RS	2386	4321	1289	1037	293	924	1091	2959	5451	17467	14686	17	75	13	104	46768
LPH	2480	521	232	2063	148	20187	1610	1262	1731	22491	3344	13	190	48	202	52781
MIS	2721	107	34	368	223	5084	523	382	375	2869	1716	14	137	8	41	11498
TGP	2471	549	76	923	230	11120	1341	527	150	6147	3432	19	172	13	77	24249
Ölpflanzen																
DK	2470	387	n.n.	4388	187	666	10748	1575	406	23400	4895	10	208	39	163	45496
Silierte Anbaubiomasse																
GS	2365	112	2338	1729	1508	9548	1541	1430	5159	12221	5528	205	1410	n.n.	226	41522
RGPS	2473	472	656	1251	960	19323	2404	1539	4275	20330	4617	127	1530	44	111	56099
GRS	2474	379	441	1291	1789	21974	2136	1095	2492	12460	3973	174	2305	60	138	49611
MS	2475	126	162	1192	777	8177	2218	672	319	7056	2321	84	922	16	89	23460
Verarbeitungsrückstände																
AT	2599	1452	148	978	216	2616	1294	620	240	7252	7280	31	2015	32	187	23742
GRI	2650	613	2057	10626	7746	68900	10534	3942	6123	30643	22034	958	8975	122	939	170270
Entmineralisierte Biomasse																
WRH-de	2472-de	–	n.n.	57	130	340	84	n.b.	445	34	547	8	63	n.n.	22	1730*
WS-P1-de	2275-de	–	n.n.	100	253	27330	173	n.b.	790	112	258	28	140	12	33	29230*
MS-de	2475-de	–	n.n.	90	467	10270	223	n.b.	1880	121	328	105	331	12	35	13862*

\* enthält Ascheschwefel, da keine S<sub>A</sub>-Bestimmung durchgeführt

**Tab. C.9:** Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bei Raumtemperatur an den bei 550 °C aus den Biomassen hergestellten Aschen, Angaben in Ma.-% – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf. (*ohne Wertangabe = nicht detektiert*)

Mineralphase	Formel	SRH-FI	WRH	SRH-BU	KU-P	RI	A-LIG2	XY	TO-P	TO-F
		2276	2472	2309	2469	2722	2665	2664	1981	2808
Amorph		50	20	60	20	10	15	15	15	0
Quarz	SiO <sub>2</sub>	4,6	1,8	1,2	0,6	22,8			25,8	68,7
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4								
Maghemit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								33,2	
Periklas	MgO	4,0	4,8	6,6	4,4	2,2				
Natriumoxid	Na <sub>2</sub> O							5,7		
Rutil	TiO <sub>2</sub>								2,4	
Srebrodolskit	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					3,6				
Thenardit	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					6,2				
Arcanit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,4	4,8	3,5	5,4	5,2				
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>		2,2	1,5	0,8	0,7			8,2	2,2
Aphthitalit	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					1,6				
Burkeit	Na <sub>4</sub> ((SO <sub>4</sub> ) <sub>1,39</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,61</sub> )					77,3				
Sylvin	KCl					42,9				
K-Halit	Na <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> Cl					6,8				
Kalzit	CaCO <sub>3</sub>	30,3	60,1	16,3	37,0	37,3				
Fairchildit	K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,8	1,8	7,4	1,6					
Pottasche	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				6,4					
Kalium-Calcium-Carbonat	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				10,5					
Mikroclin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,1				7,8				
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>							44,6	15,4	
Natrium-Calcium-Silikat	Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub>									
Anorthit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>					7,3				24,0
Paragonit	NaAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·(OH) <sub>2</sub>									5,0
Apatit	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	3,3	3,3	2,8	7,9	3,0				
Kalium-Calcium-Phosphat	KCaPO <sub>4</sub>		1,1	0,7	5,4					

**Tab. C.10:** Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bei Raumtemperatur an den bei 550 °C aus den Biomassen hergestellten Aschen, Angaben in Ma.-% – Halmgutartige Biomasse, Ölpflanzen. (ohne Werteangabe = nicht detektiert)

Mineralphase	Formel	WS-P1 2275	WS-P3 2762	WSgr 2297	RS 2386	LPH 2480	MIS 2721	TGP 2471	DK 2470
Amorph		80	80	80	0	65	85	75	1
Quarz	SiO <sub>2</sub>	3,1	3,8	8,1	1,1	7,3	0,9	2,7	2,2
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				9,4				
Periklas	MgO	1,1	0,8	0,7	2,7		1,3	0,3	
Kalium-Eisen-Oxid		3,0							
Arcanit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,6	6,9	3,8	18,9	8,3	6,6	3,6	12,7
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	1,5		0,5		1,2			
Langbeinit	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>								5,0
Sylvin	KCl	2,1	3,5	0,4	16,5	2,8	2,7		
Natrit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				3,4				
Kalzit	CaCO <sub>3</sub>	1,1	2,8	1,2	34,8	1,3	0,4	8,2	
Fairchildit	K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			0,5					4,2
Calcium-Magnesium-Carbonat	(Ca,Mg)CO <sub>3</sub>	2,4							
Mikroklin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		0,8	3,2					
Anorthit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		1,4			3,4		1,7	
Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>				1,0				
Calciumphosphat	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,4				2,4		1,4	
Apatit	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> )O	0,4		1,3		3,5	1,7	1,4	
Kalium-Calcium-Phosphat	KCaPO <sub>4</sub>	1,1		0,3			1,3	0,6	27,1
Calcium-Magnesium-Phosphat	(Ca,Mg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					4,8			
Kalium-Magnesium-Phosphat	KMgPO <sub>4</sub>							5,2	33,2
Natrium-Calcium-Carbonat-Phosphat	Na <sub>1,2</sub> Ca <sub>8,8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4,8</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2,2</sub>				12,2				14,7

**Tab. C.11:** Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bei Raumtemperatur an den bei 550 °C aus den Biomassen hergestellten Aschen, Angaben in Ma.-% – Silagen, Verarbeitungsrückstände. *(ohne Werteangabe = nicht detektiert)*

Mineralphase	Formel	GS	RGPS	GRS	MS	AT	GRI
Amorph		2365	2473	2474	2475	2599	2650
		60	50	40	60	25	15
Quarz	SiO <sub>2</sub>	7,7	23,5	35,8	19,0	10,4	36,8
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2				4,2	
Periklas	MgO	3,0		0,9	0,4	3,5	
Srebrodolskit	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,9			3,5	
Brownmillerit	Ca <sub>2</sub> (Fe,Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1					
Arcanit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,4	6,9	6,7	5,9	6,9	5,7
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	2,2				1,6	
Langbeinit	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			1,4	2,0		
Halit	NaCl	0,7					
Sylvin	KCl	15,3	8,8	6,5	0,4		4,1
Na-Sylvin	(K,Na)Cl			0,5	0,6		
Kalzit	CaCO <sub>3</sub>					29,7	
Fairchildit	K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,6	0,4	0,5	1,1	1,7	
Mikroklin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		2,2	1,9	1,4	5,7	
Ca-Albit	(Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>						
Anorthit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		3,3	4,2	6,3		
Diopsid	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )						9,2
Calciumphosphat	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,7					
Apatit	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	2,4				4,3	
Kalium-Calcium-Phosphat	KCaPO <sub>4</sub>	1,2	4,0	1,5	3,0	3,5	
Calcium-Eisen-Phosphat	Ca <sub>9</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>						29,1
Calcium-Natrium-Magnesium-Phosphat	(Ca,Na,Mg) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,4					

**Tab. C.12:** Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten unter oxidierenden Bedingungen (Basis: Asche 550 °C) – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung	Nr.	Charakteristische Temperatur in °C				
Abkürzung		SB	A	B	C	D
<i>Holzartige Biomasse</i>						
SRH-FI	2276	1220	1350	1418 <sup>†</sup>	1457 <sup>i</sup>	1476
WRH	2472	747	1320	1350 <sup>c</sup>	1450 <sup>i</sup>	1490
SRH-BU	2309	1385	1400	1415 <sup>†</sup>	1435	1460
KU-P	2469	716	760	1490 <sup>c</sup>	1519 <sup>i</sup>	1540
RI	2722	1225 <sup>***</sup>	1217	1247 <sup>c</sup>	1250	1258
<i>Biopolymere</i>						
FSZ	2621			nicht durchgeführt		
XY <sup>e</sup>	2664	550	570	581 <sup>b</sup>	585	609
A-LIG1	2623			nicht durchgeführt		
A-LIG2 <sup>e</sup>	2665	530	810	829 <sup>c</sup>	831	850
<i>Torf</i>						
TO-P	1981	795	1150	1186 <sup>b,c</sup>	1192	1338
TO-P (Asche 815 °C)		1090	1160	1187	1194	1337
TO-F	2808	850	1245	1292	1314	1375
TO-F (Asche 815 °C)		899	1246	1286 <sup>b</sup>	1311	1371

<sup>SB</sup> Temperatur am Beginn der Schrumpfung

<sup>A</sup> Erweichungstemperatur

<sup>B</sup> Sphärischtemperatur

<sup>C</sup> Halbkugeltemperatur

<sup>D</sup> Fließtemperatur

<sup>b</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (keine kugelsegmentartig ausgebildete Haube)

<sup>c</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (Höhe deutlich kleiner als Grundlinienbreite)

<sup>e</sup> Sublimationserscheinungen

<sup>i</sup> keine eindeutig ausgebildete Halbkugel

\* Blähen im Bereich zwischen A und B

\*\* Blähen im Bereich zwischen SB und B

\*\*\* Blähen bereits vor SB

<sup>†</sup> Oberfläche nicht glatt verlaufen

**Tab. C.13:** Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten unter oxidierenden Bedingungen (Basis: Asche 550 °C) – Halmgutartige Biomasse, Ölplanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände

Probenbezeichnung	Nr.	Charakteristische Temperatur in °C				
Abkürzung		SB	A	B	C	D
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>						
WS-P1	2275	n.b.	720 <sup>*</sup>	970	1058	1110
WS-P3	2762	708	955	1073	1166	1221
WSgr	2297	710	820 <sup>*</sup>	1059	1149	1252
RS	2386	n.b. <sup>***</sup>	n.b.	n.b.	>1500	>1500
LPH	2480	701	810	1176	1243	1368
MIS	2721	670	872 <sup>**</sup>	1000	1040	1201
TGP	2471	675	890	1133	1213	1277
<i>Ölplanzen</i>						
DK	2470	592	910	1068 <sup>c</sup>	1141	1252
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>						
GS	2365	1000	1105	1150	1168	1220
RGPS	2473	662	830	1096 <sup>c</sup>	1195	1319
GRS	2474	778	1080	1215	1273	1412
MS	2475	793	840	1157	1187	1263
<i>Verarbeitungsrückstände</i>						
AT	2599	871	1300	1345 <sup>b,c</sup>	1396	1436
GR1	2650					

SB Temperatur am Beginn der Schrumpfung

A Erweichungstemperatur

B Sphärischtemperatur

C Halbkugeltemperatur

D Fließtemperatur

<sup>b</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (keine kugelsegmentartig ausgebildete Haube)

<sup>c</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (Höhe deutlich kleiner als Grundlinienbreite)

<sup>e</sup> Sublimationserscheinungen

<sup>i</sup> keine eindeutig ausgebildete Halbkugel

<sup>\*</sup> Blähen im Bereich zwischen A und B

<sup>\*\*</sup> Blähen im Bereich zwischen SB und B

<sup>\*\*\*</sup> Blähen bereits vor SB

<sup>†</sup> Oberfläche nicht glatt verlaufen



**Tab. C.14:** Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten unter reduzierenden Bedingungen (65/35 Vol.-% CO/CO<sub>2</sub>) (Basis: Asche 550 °C) – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

Probenbezeichnung	Nr.	Charakteristische Temperatur in °C				
Abkürzung		SB	A	B	C	D
<i>Holzartige Biomasse</i>						
SRH-FI	2276	725	1365	1418 <sup>†</sup>	1478 <sup>i</sup>	1490
WRH	2472	729	1500	1510 <sup>b</sup>	1513 <sup>i</sup>	>1550
SRH-BU	2309	730	820	>1500	>1500	>1500
KU-P	2469	700	800	910	1534	>1550
RI	2722	972	1236	1246 <sup>c</sup>	1263	1304
<i>Biopolymere</i>						
FSZ	2621			nicht durchgeführt		
XY	2664	540	550	571 <sup>b</sup>	584	672
A-LIG1	2623			nicht durchgeführt		
A-LIG2	2665	670	740	747 <sup>c</sup>	750 <sup>i</sup>	775
<i>Torf</i>						
TO-P	1981	780-800, ab 1000	1098	1104 <sup>c</sup>	1112	1327
TO-P (Asche 815 °C)		990	1096	1103	1113	1322
TO-F	2808	772	1120	1238	1263	1327
TO-F (Asche 815 °C)		811	1159	1210	1250	1360

<sup>SB</sup> Temperatur am Beginn der Schrumpfung

<sup>A</sup> Erweichungstemperatur

<sup>B</sup> Sphärischtemperatur

<sup>C</sup> Halbkugeltemperatur

<sup>D</sup> Fließtemperatur

<sup>b</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (keine kugelsegmentartig ausgebildete Haube)

<sup>c</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (Höhe deutlich kleiner als Grundlinienbreite)

<sup>e</sup> Sublimationserscheinungen

<sup>i</sup> keine eindeutig ausgebildete Halbkugel

\* Blähen im Bereich zwischen A und B

\*\* Blähen im Bereich zwischen SB und B

\*\*\* Blähen bereits vor SB

<sup>†</sup> Oberfläche nicht glatt verlaufen

**Tab. C.15:** Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten unter reduzierenden Bedingungen (65/35 Vol.-% CO/CO<sub>2</sub>) (Basis: Asche 550 °C) – Halmgutartige Biomasse, Ölplanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände

Probenbezeichnung	Nr.	Charakteristische Temperatur in °C				
Abkürzung		SB	A	B	C	D
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>						
WS-P1	2275	n.b.	780*	965	1010	1238
WS-P3	2762	708	927	1105	1189	1328
WSgr	2297	710	810*	1090	1194	1370
RS	2386	n.b.	um 450	747	775	1455
LPH	2480	704	900	1149	1260	1296
MIS	2721	661	829*	911	970	1123
TGP	2471	691	890	1167	1247	1283
<i>Ölpflanzen</i>						
DK	2470	598	920	1150 <sup>b</sup>	1156 <sup>i</sup>	1178
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>						
GS	2365	950	1040	1100	1120	1310
RGPS	2473	714	820	1064	1155	1269
GRS	2474	743	980	1201	1290	1320
MS	2475	767	945	1125	1176	1310
<i>Verarbeitungsrückstände</i>						
AT	2599	700	1090	1380	1398	1435
GR1	2650					

<sup>SB</sup> Temperatur am Beginn der Schrumpfung

<sup>A</sup> Erweichungstemperatur

<sup>B</sup> Sphärischtemperatur

<sup>C</sup> Halbkugeltemperatur

<sup>D</sup> Fließtemperatur

<sup>b</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (keine kugelsegmentartig ausgebildete Haube)

<sup>c</sup> keine Sphärischtemperatur nach Definition (Höhe deutlich kleiner als Grundlinienbreite)

<sup>e</sup> Sublimationserscheinungen

<sup>i</sup> keine eindeutig ausgebildete Halbkugel

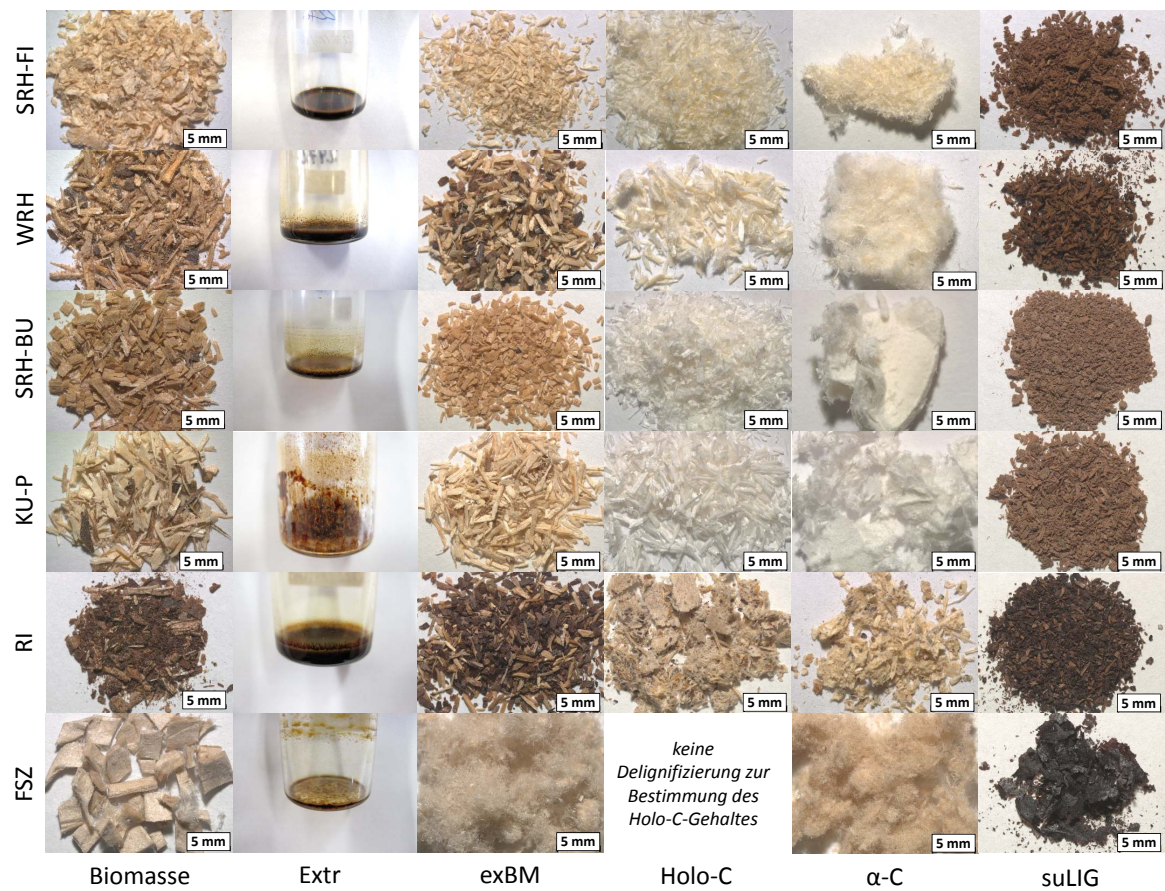
<sup>\*</sup> Blähen im Bereich zwischen A und B

<sup>\*\*</sup> Blähen im Bereich zwischen SB und B

<sup>\*\*\*</sup> Blähen bereits vor SB

<sup>†</sup> Oberfläche nicht glatt verlaufen

## C.2 Chemische Parameter



**Abb. C.1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Holzartige Biomassen



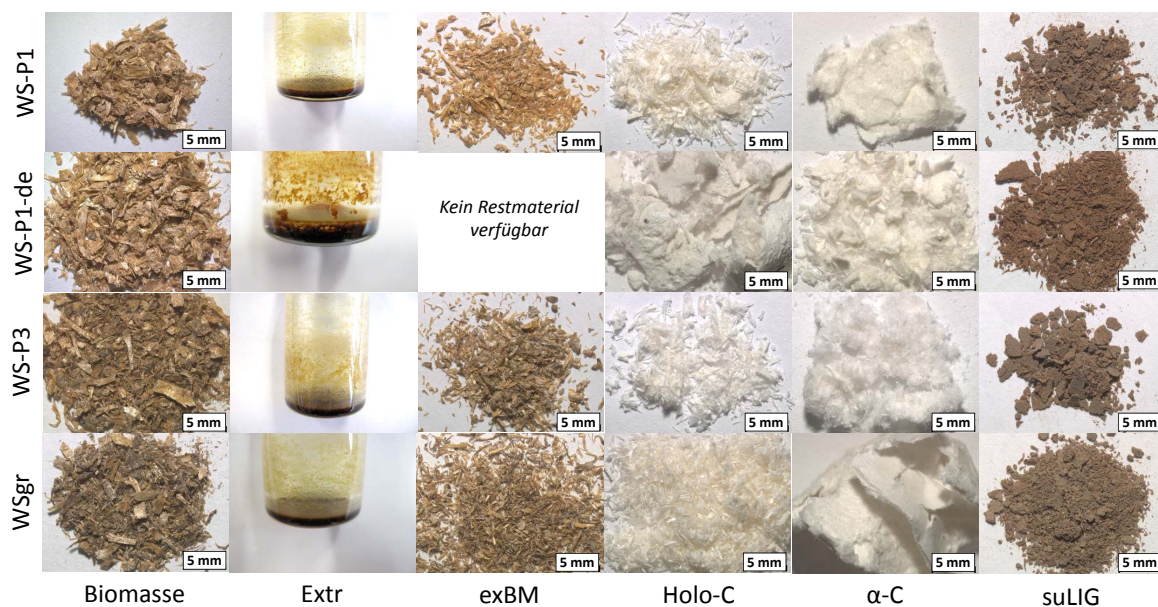


Abb. C.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Halmgutartige Biomassen (1)

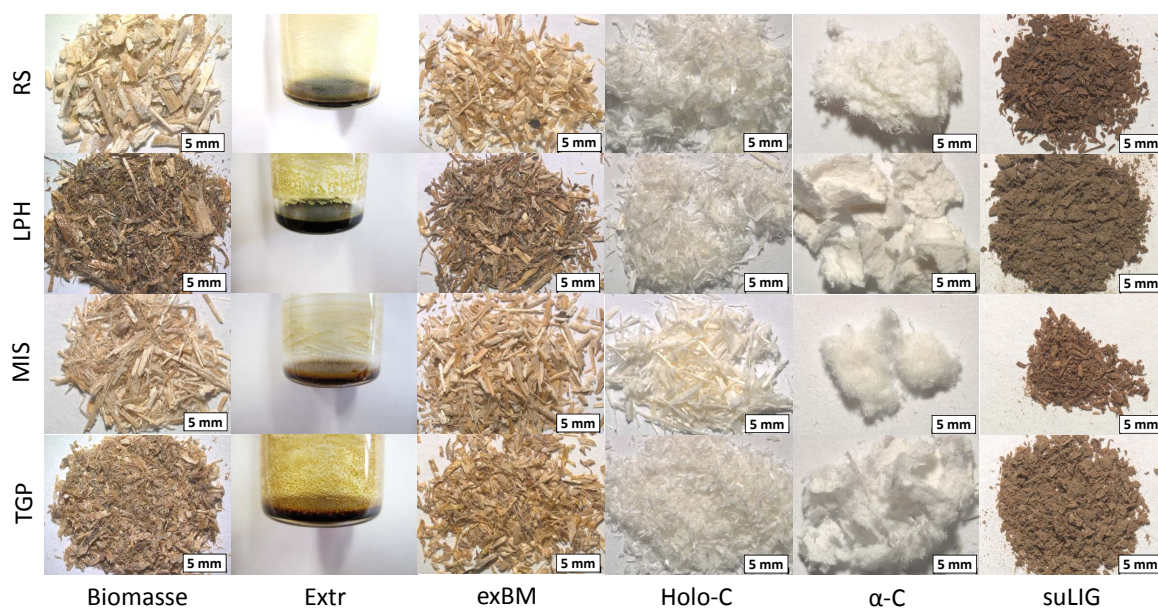


Abb. C.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Halmgutartige Biomassen (2)



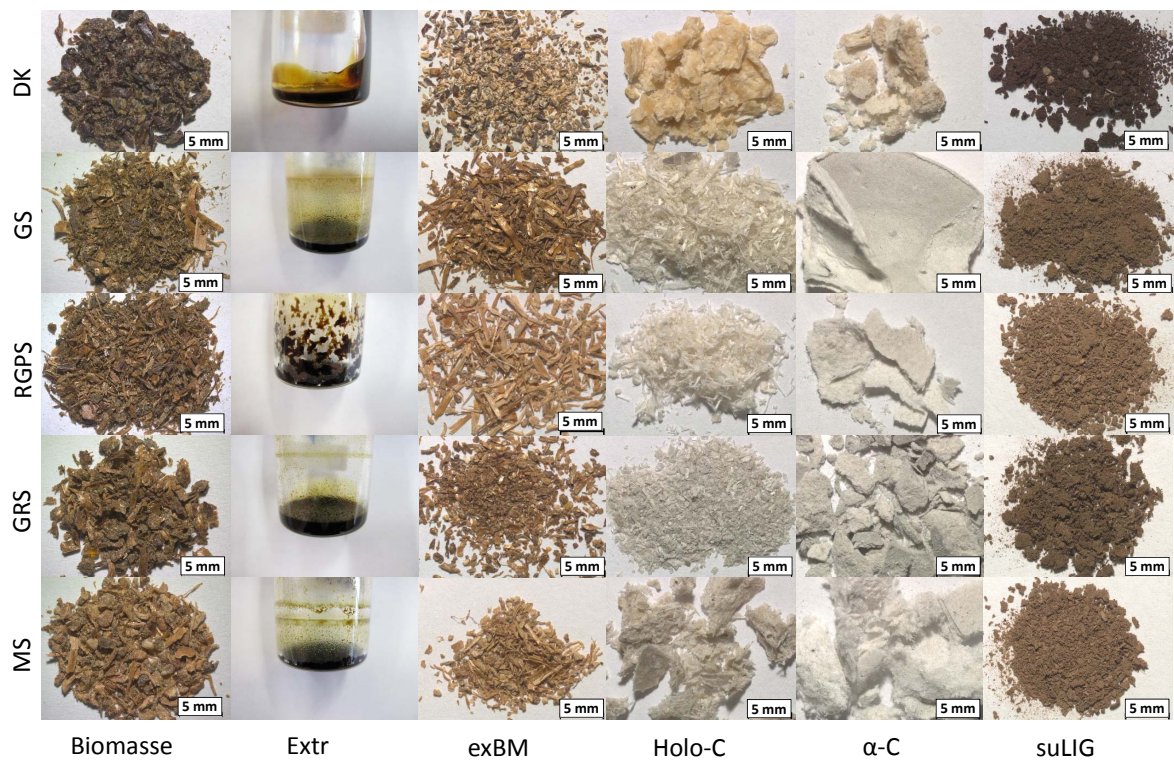


Abb. C.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Ölpflanzen und Silagen

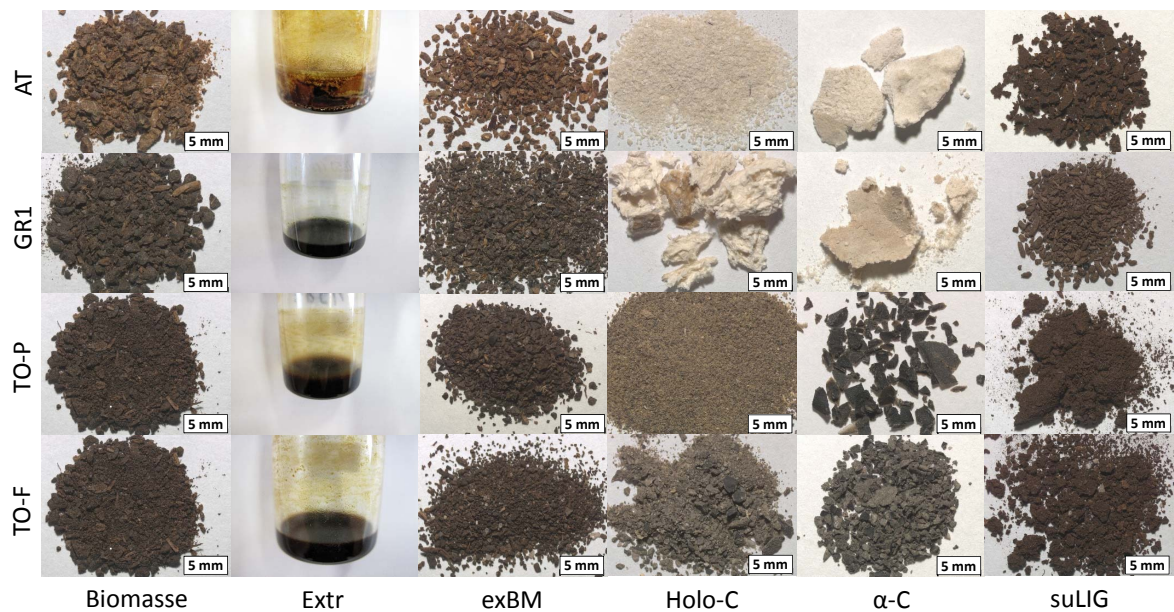


Abb. C.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aus den Einsatzstoffen extrahierten Stoffgruppen – Torf und Verarbeitungsrückstände

**Tab. C.16:** Analytisch ermittelte Gehalte an säureunlöslichem Lignin und Korrektur um säureunlöslichen Anteil der anorganischen Bestandteile

Probenbezeichnung		A (550 °C)	$X_{A,su}$ <sup>a</sup>	suLIG (Analyse) <sup>b</sup>	suLIG (af) <sup>c</sup>
Abkürzung	Nr.	in Ma.-% (wf)	–	in Ma.-% (wf)	
<i>Holzartige Biomasse</i>					
SRH-FI	2276	0,3	0,12	27,2	27,1
WRH	2472	1,5	0,07	32,5	32,4
SRH-BU	2309	0,6	0,08	22,3	22,2
KU-P	2469	1,5	0,05	22,8	22,7
RI	2722	3,5	0,44	49,4	47,9
<i>Biopolymere</i>					
FSZ	2621	0,8	1,00	4,8	4,0
<i>Torf</i>					
TO-P	1981	3,1	0,77	36,6	34,2
TO-F	2808	19,4	0,98	65,4	46,4
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>					
WS-P1	2275	8,2	0,04	21,3	20,9
WS-P1-de	2275-de	6,1	1,00	27,9	21,8
WS-P3	2762	6,9	0,07	22,0	21,5
WSgr	2297	6,8	0,12	20,8	20,0
RS	2386	7,9	0,14	14,9	13,7
LPH	2480	9,0	0,11	19,4	18,4
MIS	2721	2,1	0,02	24,2	24,2
TGP	2471	4,5	0,05	14,2	14,0
<i>Ölpflanzen</i>					
DK	2470	7,5	0,02	16,2	16,0
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>					
GS	2365	6,7	0,15	19,2	18,2
RGPS	2473	9,5	0,30	12,2	9,4
GRS	2474	8,9	0,43	17,9	14,0
MS	2475	4,2	0,27	9,6	8,5
<i>Verarbeitungsrückstände</i>					
AT	2599	4,0	0,20	20,2	20,1
GR1	2650	30,8	0,31	34,0	33,9

<sup>a</sup> Anteil säureunlöslicher anorganischer Bestandteile in der Asche (aus RDA, s. Kapitel 3.1.2 S. 51 ff),  $x_{A,su}=1$  entspricht gesamte Asche säureunlöslich

<sup>b</sup> säureunlösliches Lignin, Feststoffgehalt aus saurer Hydrolyse

<sup>c</sup> säureunlösliches Lignin nach Abzug des Gehaltes an säureunlöslichen anorganischen Bestandteilen

**Tab. C.17:** Anteile von Extraktstoffen, Holocellulose,  $\alpha$ -Cellulose, Hemicellulose und säureunlöslichem Lignin in den verschiedenen Biomassen. *Werte im wasserfreien Zustand*

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	A (550°C)	Extr	Holo-C	$\alpha$ -C Ma.-% (wf)	HC <sup>a</sup>	suLIG (af) <sup>b</sup>	Summe <sup>c</sup>	Rest1 <sup>d</sup>
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	2276	0,3	2,9	71,3	44,7	26,5	27,1	101,6	-1,6
WRH	2472	1,5	1,9	65,9	42,3	23,6	32,4	101,7	-1,7
SRH-BU	2309	0,6	0,8	79,9	47,3	32,5	22,2	103,5	-3,5
KU-P	2469	1,5	6,2	68,0	36,8	31,2	22,7	98,4	1,6
RI	2722	3,5	5,7	43,8	19,3	24,6	47,9	100,9	-0,9
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	2621	0,8	0,5	97,0	83,2	13,8	4,0	102,3	-2,3
<i>Torf</i>									
TO-P	1981	3,1	7,6	38,8	9,8	29,0	34,2	83,6	16,4
TO-F	2808	19,4	4,9	13,3	2,0	11,3	46,4	84,0	16,0
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>									
WS-P1	2275	8,2	2,9	62,8	32,2	30,7	20,9	94,8	5,2
WS-P1-de	2275-de	6,1	2,4	65,5	37,3	28,3	15,4	89,4	10,6
WS-P3	2762	6,9	3,1	65,0	32,0	32,9	21,5	96,4	3,6
WSgr	2297	6,8	2,6	67,8	35,0	32,8	20,0	97,2	2,8
RS	2386	7,9	2,9	67,6	36,3	31,3	13,7	92,1	7,9
LPH	2480	9,0	5,2	52,8	23,0	29,8	18,4	85,4	14,6
MIS	2721	2,1	1,9	74,4	48,4	25,9	24,2	102,5	-2,5
TGP	2471	4,5	1,9	50,5	23,6	26,9	14,0	70,9	29,1
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	2470	7,5	12,1	33,7	13,5	20,2	16,0	69,4	30,6
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>									
GS	2365	6,7	8,7	51,3	23,1	28,2	18,2	84,9	15,1
RGPS	2473	9,5	4,4	41,1	18,1	23,0	9,4	64,3	35,7
GRS	2474	8,9	7,0	43,2	18,0	25,2	14,0	73,2	26,8
MS	2475	4,2	4,0	33,4	10,9	22,5	8,5	50,1	49,9
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT	2599	4,0	6,6	33,4	11,4	22,0	19,3	63,4	36,6
GR1	2650	30,8	5,5	27,3	9,9	17,4	24,4	88,0	12,0

<sup>a</sup> Hemicellulose, Differenzrechnung, HC=Holo-C- $\alpha$ -C

<sup>b</sup> säureunlösliches Lignin (Bestimmung aus extrahierter Biomasse, aschefrei)

<sup>c</sup> Summe aus A (550°C) + Extr + HC +  $\alpha$ -C + suLIG

<sup>d</sup> Rest1 = 100 - (A(550°C) - Extr - HC -  $\alpha$ -C - suLIG) (af)

**Tab. C.18:** Gehalte an Polysacchariden in den verschiedenen Biomassen. Ergebnisse der HPLC-Messungen der Flüssigphase aus der sauren Hydrolyse der extrahierten Biomassen. *Werte im wasserfreien Zustand*

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	Glu	Xyl	Gal	Ara	Rha	Man	$\sum$ Polysaccharide Ma.-% (wf)	HC* <sup>a</sup>	Rest2 <sup>b</sup>
<i>Holzartige Biomasse</i>										
SRH-FI	2276	37,4	7,9	3,1	1,3	n.n. <sup>c</sup>	10,4	60,1	22,7	9,6
WRH	2472	34,5	6,8	2,5	1,4	n.n.	8,0	53,2	18,6	11,0
SRH-BU	2309	33,3	15,2	2,1	1,5	n.n.	1,2	53,3	20,0	23,1
KU-P	2469	31,0	13,0	n.n.	1,3	n.n.	2,0	47,4	16,3	22,2
RI	2722	19,2	4,2	1,3	1,3	n.n.	2,0	28,0	8,8	15,0
<i>Biopolymere</i>										
FSZ	2621	76,2	2,0	n.n.	n.n.	n.n.	7,4	85,6	9,4	9,1
<i>Torf</i>										
TO-P	1981	15,2	3,0	2,9	2,4	1,3	2,7	27,4	12,3	27,7
TO-F	2808	4,2	1,0	0,7	1,1	n.n.	0,9	7,9	3,6	21,4
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>										
WS-P1	2275	31,4	20,9	3,4	2,4	n.n.	n.n.	58,0	26,7	10,0
WS-P1-de	2275-de	45,9	14,2	2,6	0,8	n.n.	n.n.	63,6	17,7	5,8
WS-P3	2762	31,3	20,0	3,1	2,2	n.n.	n.n.	56,5	25,2	12,0
WSgr	2297	32,4	17,6	1,4	2,0	n.n.	0,3	53,7	21,3	16,9
RS	2386	30,5	12,0	1,5	2,6	n.n.	2,1	48,7	18,2	26,7
LPH	2480	27,2	13,0	1,6	3,7	n.n.	1,3	46,7	19,5	20,7
MIS	2721	36,4	17,9	3,8	2,1	n.n.	n.n.	60,3	23,8	11,6
TGP	2471	40,8	14,4	n.n.	3,4	n.n.	n.n.	58,7	17,9	20,9
<i>Ölpflanzen</i>										
DK	2470	7,5	5,4	2,6	4,4	1,1	0,9	21,8	14,3	42,5
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>										
GS	2365	26,0	13,3	2,1	3,9	n.n.	0,3	45,7	19,7	20,7
RGPS	2473	46,6	12,7	2,3	2,7	n.n.	n.n.	64,2	17,7	12,6
GRS	2474	33,8	10,9	2,3	2,7	n.n.	0,2	49,9	16,1	20,1
MS	2475	50,9	12,2	1,6	2,9	n.n.	0,6	68,1	17,2	15,2
<i>Verarbeitungsrückstände</i>										
AT	2599	20,1	1,9	3,1	6,7	n.n.	1,8	33,7	13,5	35,6
GR1	2650	9,8	4,5	0,5	1,4	n.n.	0,7	16,9	7,1	13,0

<sup>a</sup> HC\* = Xyl + Gal + Ara + Rha + Man

<sup>b</sup> Rest2 = 100 – A (550°C) – Extr – suLIG (af)

<sup>c</sup> nicht nachweisbar



**Tab. C.19:** Anteile von Extraktstoffen, Holocellulose,  $\alpha$ -Cellulose, Hemicellulose und säureunlöslichem Lignin in den verschiedenen Biomassen. *Werte im wasser- und aschefreien Zustand*

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	Extr	Holo-C	$\alpha$ -C	HC <sup>a</sup> Ma.-% (waf)	suLIG (af) <sup>b</sup>	Summe <sup>c</sup>	Rest1 <sup>d</sup>
<i>Holzartige Biomasse</i>								
SRH-FI	2276	2,9	71,5	44,9	26,6	27,2	101,6	-1,6
WRH	2472	2,0	66,9	42,9	23,9	32,9	101,7	-1,7
SRH-BU	2309	0,8	80,3	47,6	32,7	22,4	103,5	-3,5
KU-P	2469	6,3	69,0	37,3	31,7	23,0	98,4	1,6
RI	2722	5,9	45,4	20,0	25,4	49,7	100,9	-0,9
<i>Biopolymere</i>								
FSZ	2621	0,5	97,8	83,9	13,9	4,0	102,3	-2,3
<i>Torf</i>								
TO-P	1981	7,8	40,0	10,1	29,9	35,3	83,1	16,9
TO-F	2808	6,1	16,5	2,5	14,0	57,6	80,2	19,8
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>								
WS-P1	2275	3,2	68,4	35,0	33,4	22,8	94,4	5,6
WS-P1-de	2275-de	2,9	68,3	32,7	35,6	23,2	94,4	5,6
WS-P3	2762	3,3	69,8	34,4	35,4	23,1	96,2	3,8
WSgr	2297	2,8	72,7	37,5	35,2	21,5	97,0	3,0
RS	2386	3,2	73,3	39,4	34,0	14,9	91,5	8,5
LPH	2480	5,7	58,1	25,3	32,8	20,2	84,0	16,0
MIS	2721	1,9	75,9	49,4	26,5	24,7	102,5	-2,5
TGP	2471	4,0	58,1	27,8	30,3	15,1	77,2	22,8
<i>Ölpflanzen</i>								
DK	2470	13,1	36,4	14,6	21,8	17,3	66,9	33,1
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>								
GS	2365	9,3	55,0	24,7	30,3	19,5	83,8	16,2
RGPS	2473	4,8	45,4	20,0	25,4	10,3	60,6	39,4
GRS	2474	7,7	47,4	19,7	27,7	15,4	70,6	29,4
MS	2475	4,1	34,9	11,4	23,5	8,9	47,9	52,1
<i>Verarbeitungsrückstände</i>								
AT	2599	6,9	34,8	11,9	23,0	20,1	61,8	38,2
GR1	2650	7,9	39,5	14,3	25,2	35,1	82,7	17,3

<sup>a</sup> Hemicellulose, Differenzrechnung, HC=Holo-C- $\alpha$ -C

<sup>b</sup> säureunlösliches Lignin (Bestimmung aus extrahierter Biomasse, aschefrei)

<sup>c</sup> Summe aus Extr + HC +  $\alpha$ -C + suLIG

<sup>d</sup> Rest1 = 100 - Extr - HC -  $\alpha$ -C - suLIG (af)

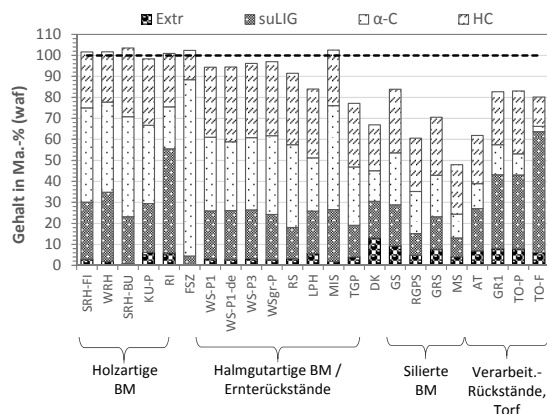
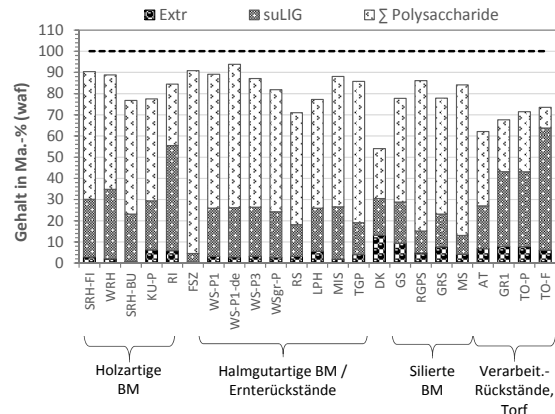
**Tab. C.20:** Gehalte an Polysacchariden in den verschiedenen Biomassen. Ergebnisse der HPLC-Messungen der Flüssigphase aus der sauren Hydrolyse der extrahierten Biomassen. *Werte im wasser- und aschefreien Zustand*

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	Glu	Xyl	Gal	Ara	Rha	Man	$\sum$ Polysaccharide	HC* <sup>a</sup>	Rest2 <sup>b</sup>
Ma.-% (waf)										
<i>Holzartige Biomasse</i>										
SRH-FI	2276	37,5	8,0	3,1	1,3	n.n. <sup>c</sup>	10,4	60,3	22,7	9,6
WRH	2472	35,0	6,9	2,6	1,4	n.n.	8,1	53,9	18,9	11,2
SRH-BU	2309	33,5	15,3	2,1	1,5	n.n.	1,2	53,6	20,1	23,2
KU-P	2469	31,5	13,2	n.n.	1,4	n.n.	2,0	48,1	16,6	22,5
RI	2722	19,9	4,3	1,4	1,4	n.n.	2,0	29,0	9,1	15,6
<i>Biopolymere</i>										
FSZ	2621	76,8	2,0	n.n.	n.n.	n.n.	7,5	86,3	9,5	9,2
<i>Torf</i>										
TO-P	1981	15,6	3,1	3,0	2,4	1,4	2,8	28,3	12,7	28,6
TO-F	2808	5,3	1,2	0,9	1,4	n.n.	1,1	9,8	4,5	26,5
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>										
WS-P1	2275	34,2	22,7	3,7	2,6	n.n.	n.n.	63,2	29,0	10,8
WS-P1-de	2275-de	48,9	15,2	2,8	0,9	n.n.	n.n.	67,7	18,8	6,2
WS-P3	2762	33,6	21,4	3,3	2,3	n.n.	n.n.	60,7	27,1	12,9
WSgr	2297	34,8	18,9	1,5	2,1	n.n.	0,3	57,6	22,8	18,1
RS	2386	33,1	13,1	1,7	2,8	n.n.	2,2	52,9	19,8	29,0
LPH	2480	29,9	14,3	1,8	4,1	n.n.	1,4	51,4	21,5	22,7
MIS	2721	37,2	18,2	3,9	2,2	n.n.	n.n.	61,5	24,3	11,9
TGP	2471	45,2	17,8	n.n.	3,7	n.n.	n.n.	66,7	21,5	14,2
<i>Ölpflanzen</i>										
DK	2470	8,1	5,8	2,8	4,8	1,1	1,0	23,6	15,5	46,0
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>										
GS	2365	27,8	14,3	2,3	4,2	n.n.	0,4	49,0	21,1	22,2
RGPS	2473	51,4	14,0	2,6	2,9	n.n.	n.n.	71,0	19,5	13,9
GRS	2474	37,1	12,0	2,5	2,9	n.n.	0,2	54,8	17,6	22,1
MS	2475	53,1	12,7	1,6	3,0	n.n.	0,6	71,1	18,0	15,9
<i>Verarbeitungsrückstände</i>										
AT	2599	21,0	2,0	3,2	7,0	n.n.	1,9	35,1	14,1	37,9
GR1	2650	14,1	6,6	0,7	2,0	n.n.	1,1	24,4	10,3	32,4

<sup>a</sup> HC\* = Xyl + Gal + Ara + Rha + Man

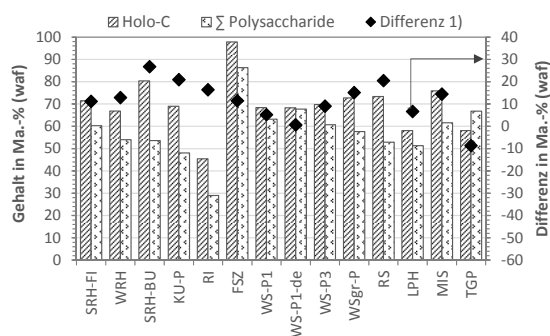
<sup>b</sup> Rest2 = 100 – Extr – suLIG (af)

<sup>c</sup> nicht nachweisbar

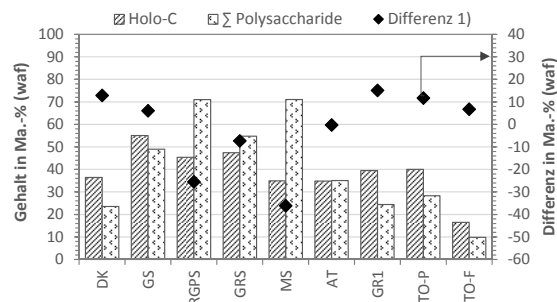
a) Extr, suLIG,  $\alpha$ -C und HC

b) Extr, suLIG und monomere Zucker

**Abb. C.6:** Gehalte der einzelnen Stoffgruppen in den verschiedenen Biomassen für die beiden Bestimmungswege. a) mit Delignifizierung zur Holocellulosebestimmung. b) mit Bestimmung der monomeren Zucker aus der Flüssigphase der sauren Hydrolyse

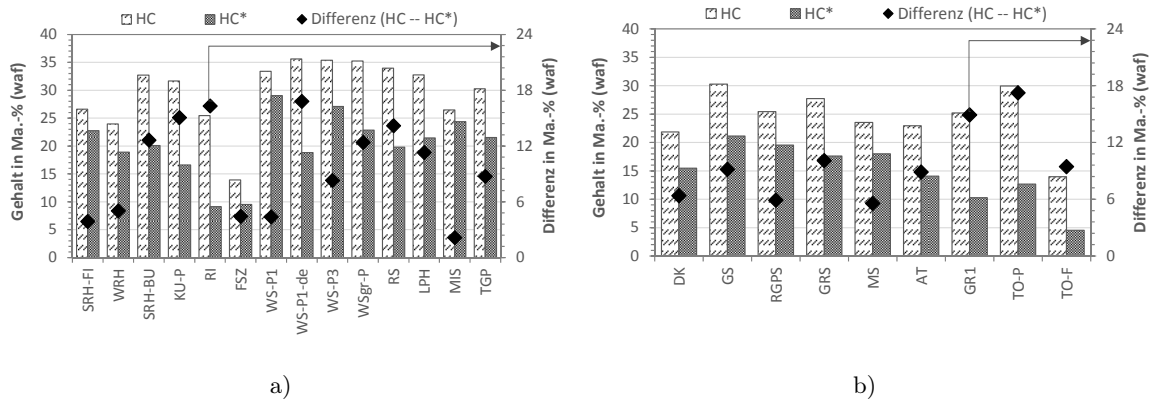


a) Holz- und Halmgutartige Biomasse



b) Silage, Verarbeitungsrückstände, Torf

**Abb. C.7:** Vergleich des Holocellulosegehaltes mit dem Gehalt an Polysacchariden (saure Hydrolyse und HPLC)

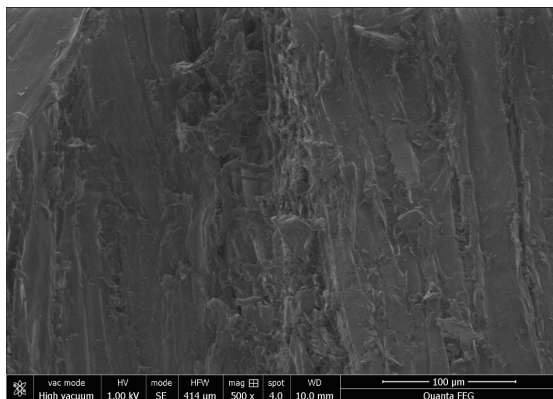


**Abb. C.8:** Vergleich des Hemicellulosegehaltes mit der Summe an Xylan, Arabinan, Galactan, Mannan und Rhamnan

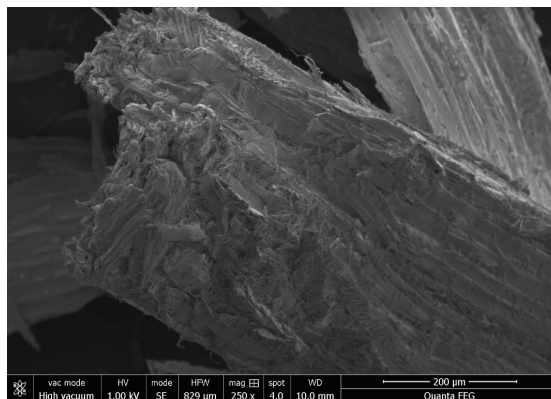
### C.3 Physikalische Parameter

**Tab. C.21:** Schütt-, Roh- und Reindichte, Porosität sowie Gesamt-, Makro-, Meso- und Mikroporenvolumen der verwendeten Einsatzstoffe (*Korngröße* < 2 mm) – Holzartige Biomasse, Biopolymere, Torf

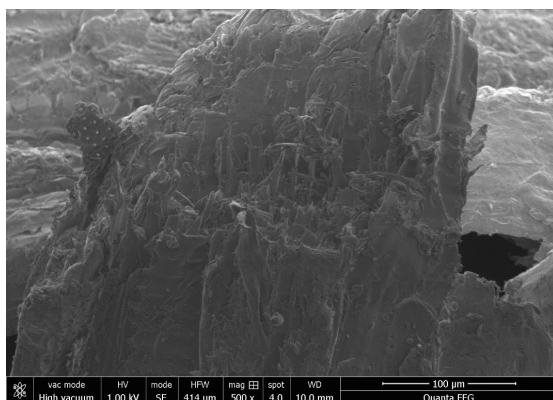
Probenbezeichnung		Dichte			Porosität	Porenvolumen			
Abkürzung	Nr.	$\rho_{sch}$	$\rho_{roh}$	$\rho_{rein}$	$\epsilon$	PV <sub>gesamt</sub>	PV <sub>makro</sub>	PV <sub>meso</sub>	PV <sub>mikro</sub>
		in mm <sup>3</sup> /g			in %	in mm <sup>3</sup> /g			
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	2276	396	1203	1519	20,8	173	108	6	59
WRH	2472	255	838	1481	43,4	518	372	0	146
SRH-BU	2309	249	948	1452	34,7	366	270	42	54
KUP-P	2469	215	881	1505	41,4	469	364	6	99
RI	2722	235	660	1423	53,6	813	619	0	194
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	2621	290	949	1603	40,8	430	369	0	61
XY	2664	352	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A-LIG1	2623	n.d.	1112	1581	29,7	268	215	5	48
A-LIG2	2665	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Torf</i>									
TO-P	1981	707	1286	1467	12,3	95	68	13	14
TO-F	2808	413	780	1616	51,7	663	518	7	138
<i>Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände</i>									
WS-P1	2275	287	1130	1529	26,1	232	194	9	29
WS-P3	2762	252	797	1498	46,8	587	466	0	121
WSgr	2297	216	1034	1500	31,0	300	249	0	51
RS	2386	164	567	1446	60,8	1071	868	9	194
LPH	2480	402	1133	1498	24,4	215	173	5	37
MIS	2721	203	822	1476	44,3	538	441	24	73
TGP	2471	328	1086	1491	27,2	250	194	5	52
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	2470	479	1325	1447	8,4	63	26	8	29
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>									
GS	2365	384	1152	1487	22,5	195	146	20	29
RGPS	2473	435	1078	1495	27,9	259	212	10	37
GRS	2474	287	1028	1463	29,7	289	239	11	39
MS	2475	435	1098	1479	25,8	234	195	5	34
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT	2599	612	1294	1507	14,2	110	68	13	29
GR1	2650	595	1451	1676	13,4	92	56	9	27
<i>Entmineralisierte Biomasse</i>									
WRH-de	2472-de	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
WS-P1-de	2275-de	113	588	1730	66,0	1121	786	0	335
MS-de	2475-de	119	637	1485	57,1	897	682	0	216



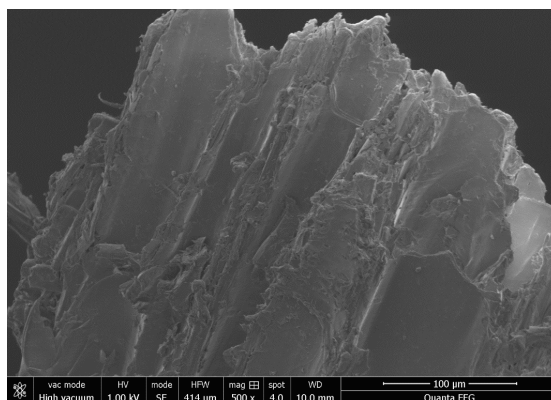
a) SRH-FI



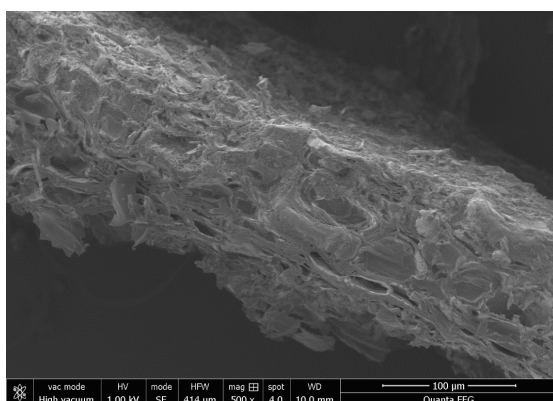
b) WRH



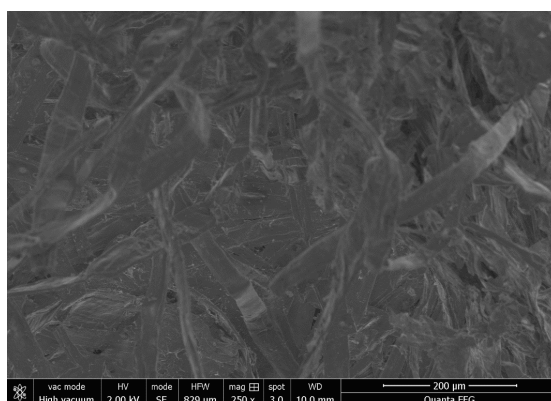
c) SRH-BU



d) KU-P

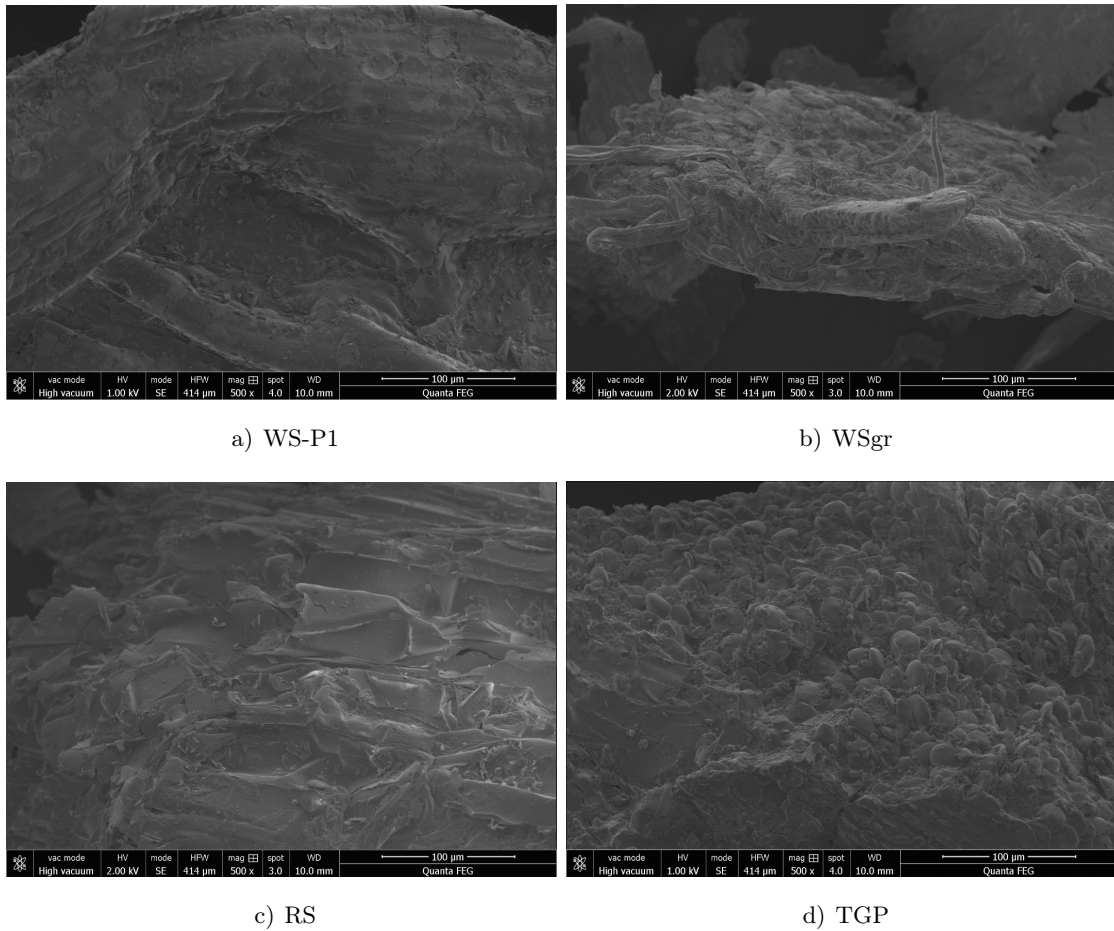


e) RI

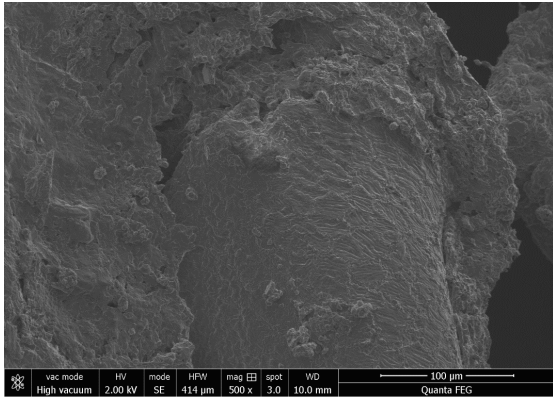


f) FSZ

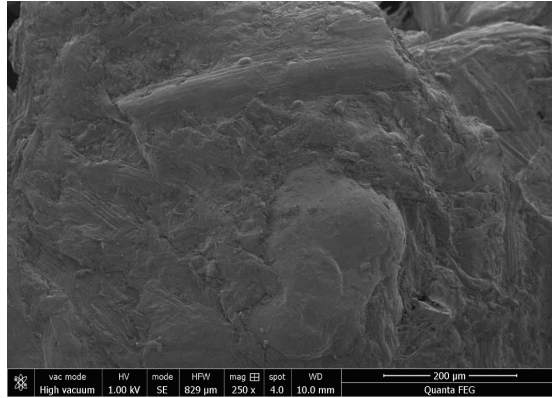
**Abb. C.9:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der holzartigen Biomassen und von Fichte-sulfitzellstoff (< 2 mm)



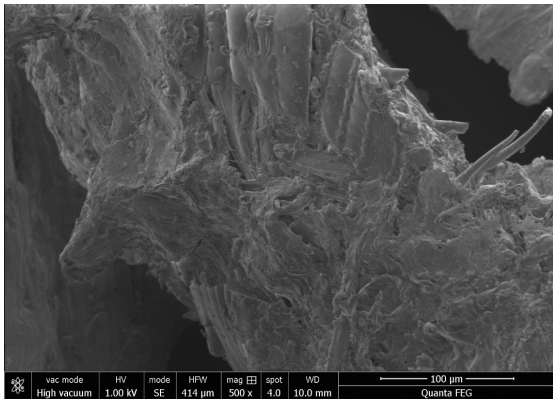
**Abb. C.10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der halmgutartigen Biomassen und Ernterückstände ( $< 2$  mm)



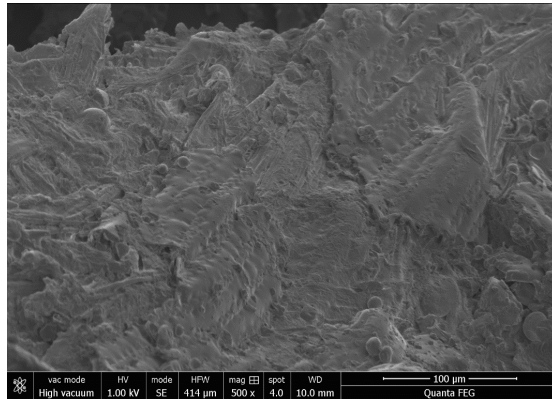
a) DK



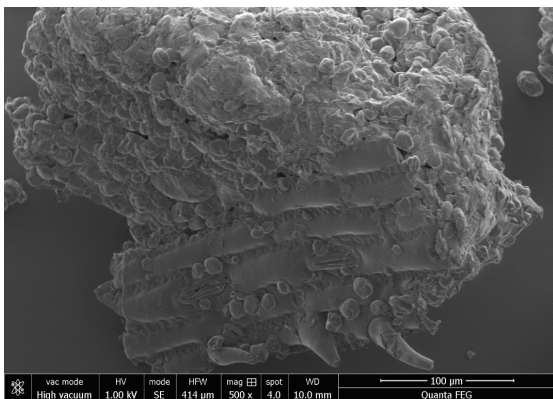
b) GS



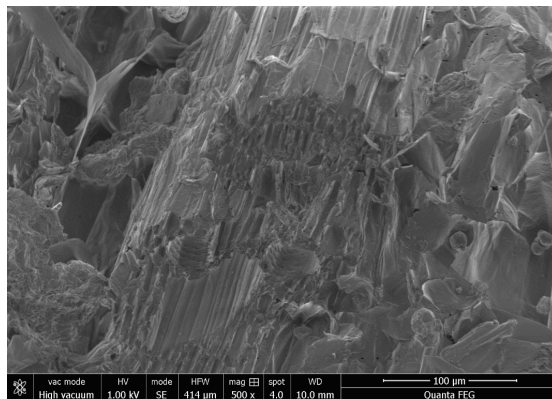
c) RGPS



d) GSR



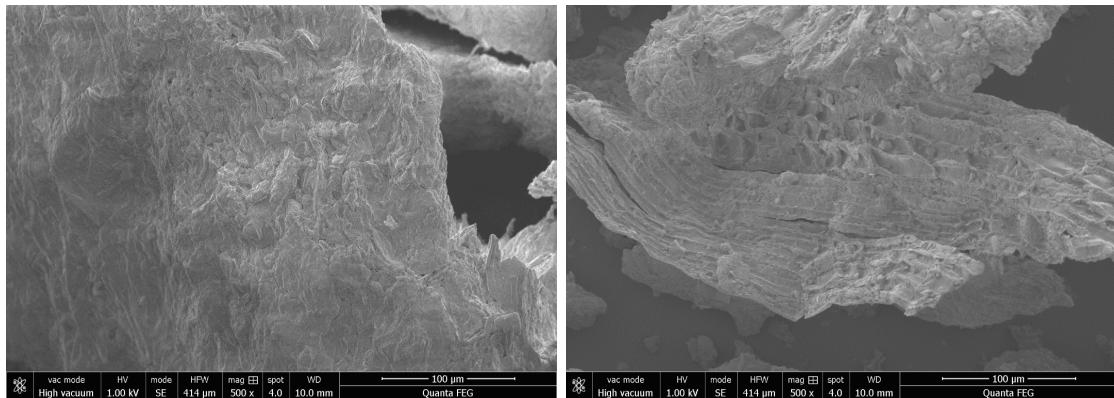
e) MS



f) MS-de

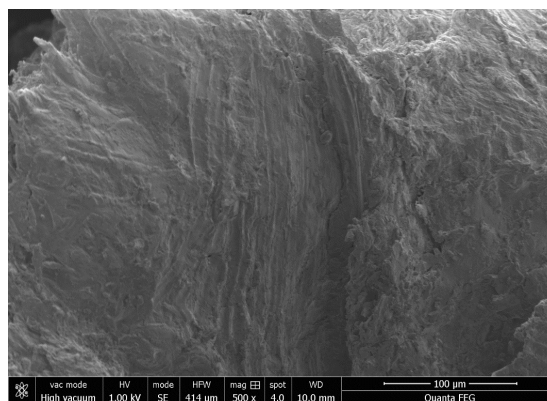
**Abb. C.11:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der silierten Anbaubiomassen ( $< 2$  mm)





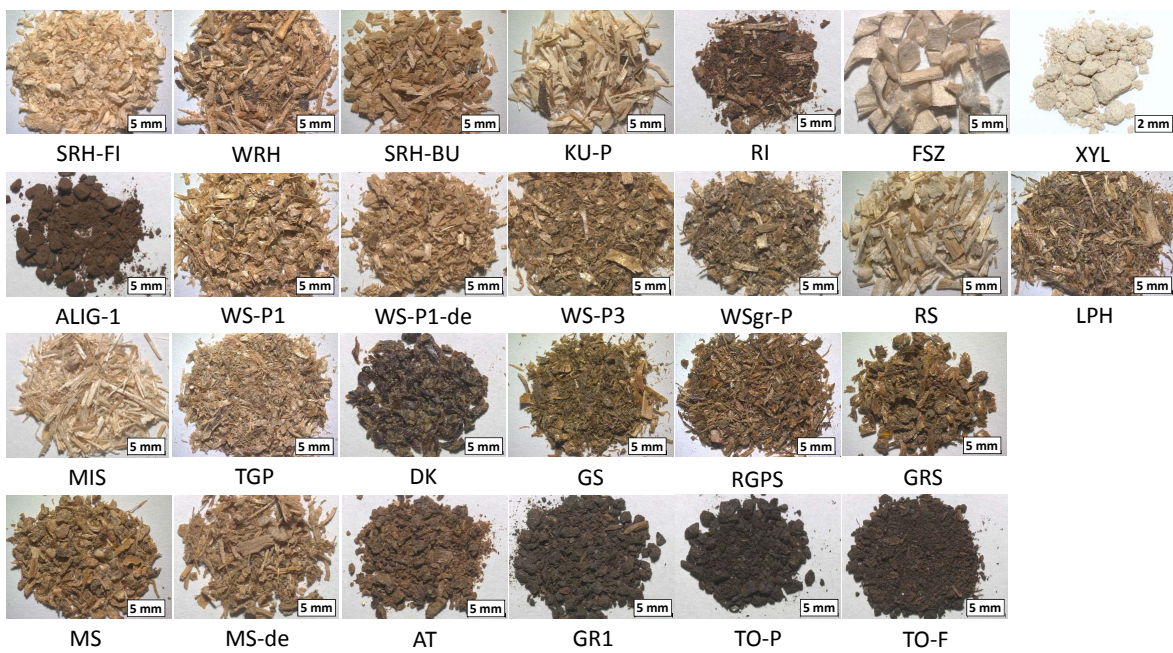
a) TO-P

b) TO-F



c) GR

**Abb. C.12:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Torf und den Verarbeitungsrückständen ( $< 2$  mm)



**Abb. C.13:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der für die Untersuchungen verwendeten Biomassen in der Körnung <2 mm

**Tab. C.22:** Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung ( $x_{10}$ ,  $x_{50}$ ,  $x_{90}$ -Durchmesser), Maximum der Dichteverteilung  $q_3$  und Sphärizitäten der Partikel – Holzarartige Biomasse, Biopolymere, Torf. *Korngröße*  $< 2\text{ mm}$ .

Probenbezeichnung	Nr.	x <sub>10</sub>	x <sub>50</sub>	x <sub>90</sub>	Partikelanzahl Messung	x <sub>q3,max</sub> in mm	q <sub>3,max</sub> in Ma.-%/mm	ψ <sub>m</sub>	ψ <sub>min</sub>	ψ <sub>max</sub>	ψ <sub>m</sub> (0,08-2 mm)	Q <sub>3</sub> (0,08-2 mm) in Ma.-%
<i>Holzartige Biomasse</i>												
SRH-FI	2276	0,42	1,14	1,89	367.862	1,25	64,3	0,49	0,22	0,61	0,51±0,06	93,17
WRH	2472	0,28	0,93	2,96	4.325.893	0,56	69,5	0,40	0,07	0,79	0,43±0,08	80,67
SRH-BU	2309	0,33	0,88	1,50	417.742	1,00	88,4	0,56	0,30	0,79	0,56±0,05	98,08
KU-P	2469	0,41	1,20	3,21	396.616	0,80	52,1	0,40	0,14	0,63	0,47±0,08	77,83
RI	2722	0,33	0,97	1,96	2.610.941	0,56	67,4	0,56	0,15	0,86	0,56±0,08	90,55
<i>Biopolymere</i>												
FSZ	2621	1,28	2,29	4,01	62.083	0,50	43,3	0,51	0,28	0,68	0,58±0,07	82,89
XY	2664	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-LIG1	2623	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-LIG2	2665	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Torf</i>												
TO-P	1981	0,23	1,01	1,81	5.110.922	0,20	79,6	0,66	0,49	0,80	0,66±0,07	95,64
TO-F	2808	0,13	0,28	1,11	7.468.736	0,16	323,8	0,66	0,42	0,80	0,68±0,06	99,41

**Tab. C.23:** Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung ( $x_{10}$ ,  $x_{50}$ ,  $x_{90}$ -Durchmesser), Maximum der Dichteverteilung  $q_3$  und Sphärizitäten der Partikel –  
Halngutartige Biomasse, Ölplanzen, silierte Anbaubiomasse, Verarbeitungsrückstände. Korngröße  $< 2\text{ mm}$ .

Probenbezeichnung Abkürzung	Nr.	$x_{10}$ in mm	$x_{50}$ in mm	$x_{90}$	Partikelanzahl Messung	$x_{q3,max}$ in mm	$q_{3,max}$ in Ma.-%/mm	$\psi_m$	$\psi_{min}$	$\psi_{max}$	$\psi_m$ (0,08–2 mm)	$Q_3$ (0,08–2 mm) in Ma.-%
<i>Halngutartige Biomasse/Ernterückstände</i>												
WS-P1	2275	0,23	0,90	1,82	2.814.741	0,16	72,8	0,48	0,05	0,82	0,49±0,08	92,40
WS-P3	2762	0,25	1,08	5,23	7.328.337	0,18	69,5	0,36	0,02	0,66	0,48±0,08	84,92
WSgr	2297	0,20	0,79	1,99	3.402.168	0,22	81,3	0,43	0,05	0,84	0,44±0,08	89,12
RS	2386	0,27	0,89	1,77	1.833.716	0,80	66,2	0,54	0,25	0,77	0,52±0,06	93,73
LPH	2480	0,21	0,88	1,78	3.465.000	0,18	74,8	0,57	0,12	0,88	0,56±0,07	93,99
MIS	2721	0,21	0,75	2,84	1.257.843	0,24	132,1	0,50	0,14	0,77	0,29±0,09	87,04
TGP	2471	0,19	0,66	1,43	5.450.554	0,22	100,4	0,55	0,15	0,88	0,54±0,08	97,50
<i>Ölplanzen</i>												
DK	2470	0,65	1,33	2,12	73.078	1,36	74,9	0,51	0,22	0,82	0,56±0,06	86,84
<i>Silierte Anbaubiomasse</i>												
GS	2365	0,24	0,96	2,44	3.326.440	0,20	73,6	0,42	0,06	0,78	0,52±0,18	84,95
RGPS	2473	0,20	0,60	1,48	4.383.963	0,32	110,9	0,47	0,05	0,86	0,48±0,10	94,33
GRS	2474	0,28	0,94	1,85	3.120.922	0,56	64,0	0,54	0,12	0,90	0,55±0,08	92,87
MS	2475	0,28	0,84	1,73	744.363	0,63	75,8	0,52	0,13	0,71	0,58±0,07	95,11
MS-de	2475de	0,36	1,13	2,99	308.524	0,50	55,6	0,50	0,31	0,68	0,54±0,07	77,10
<i>Verarbeitungsrückstände</i>												
AT	2599	0,20	0,92	1,60	2.966.615	0,16	107,3	0,65	0,57	0,76	0,65±0,06	99,01
GR1	2650	0,26	0,98	1,70	974.205	0,25	64,8	0,71	0,62	0,92	0,68±0,06	97,67

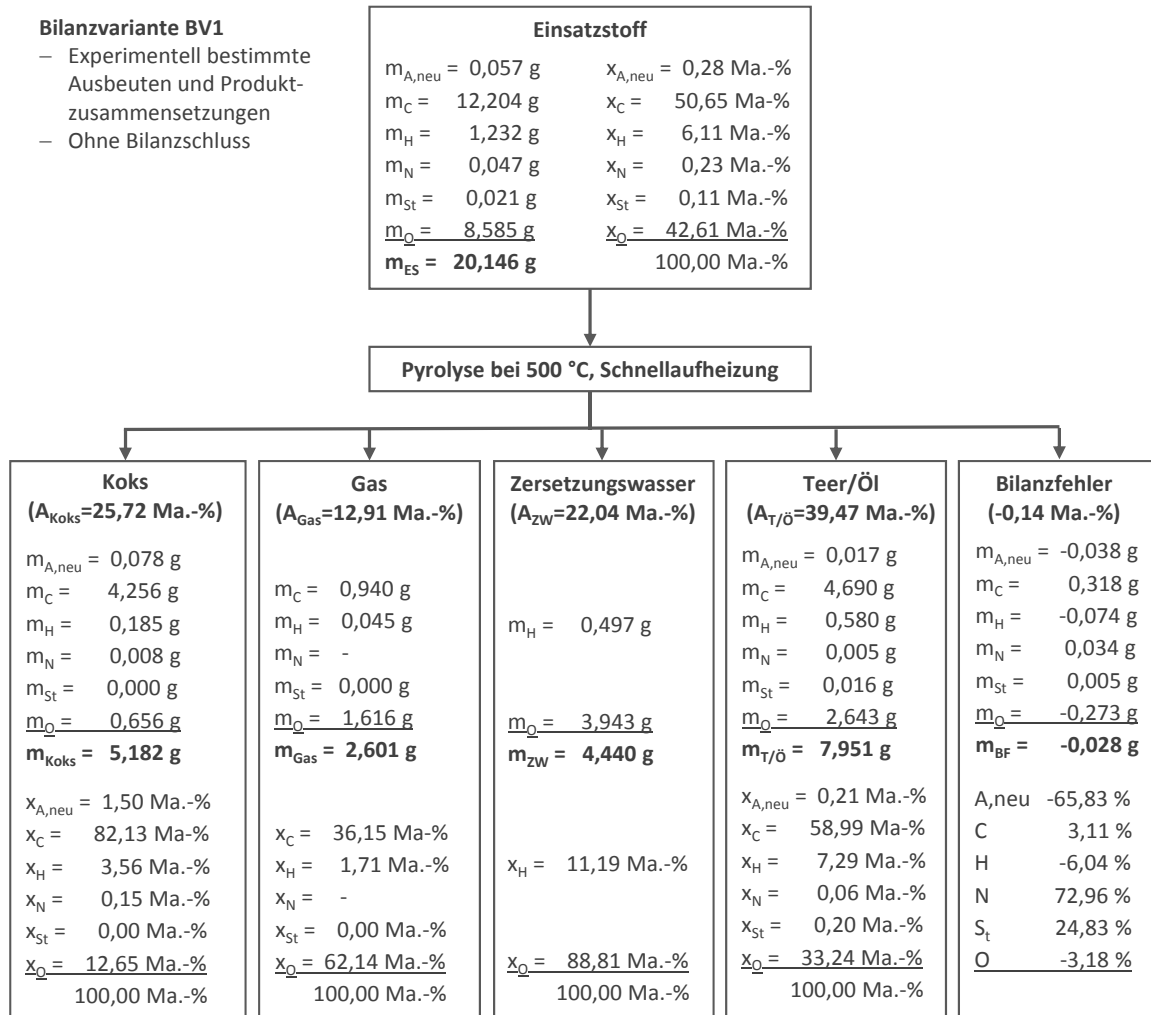
für WRH-de, WS-P1-de und MS-de wurden keine Messungen durchgeführt

## D Ergebnisse zum Einfluss verfahrenstechnischer und rohstofflicher Parameter auf die Biomassepyrolyse

### D.1 Beispielrechnung zur Bilanzierung – Bilanzvarianten

Nachfolgend ist für jede Bilanzvariante (BV) ein Bilanzierungsbeispiel anhand des Versuchs LPA-500-2276-4 (SRH-FI, 500 °C, Schnellaufheizung) aufgeführt. Die hellgraue Schrift kennzeichnet jeweils die Werte, welche sich im Vergleich zur vorangegangenen Bilanzvariante nicht geändert haben.

#### Bilanzierung am Beispiel Sägerestholz Fichte, rindenfrei (Versuch LPA-500-2276-4)

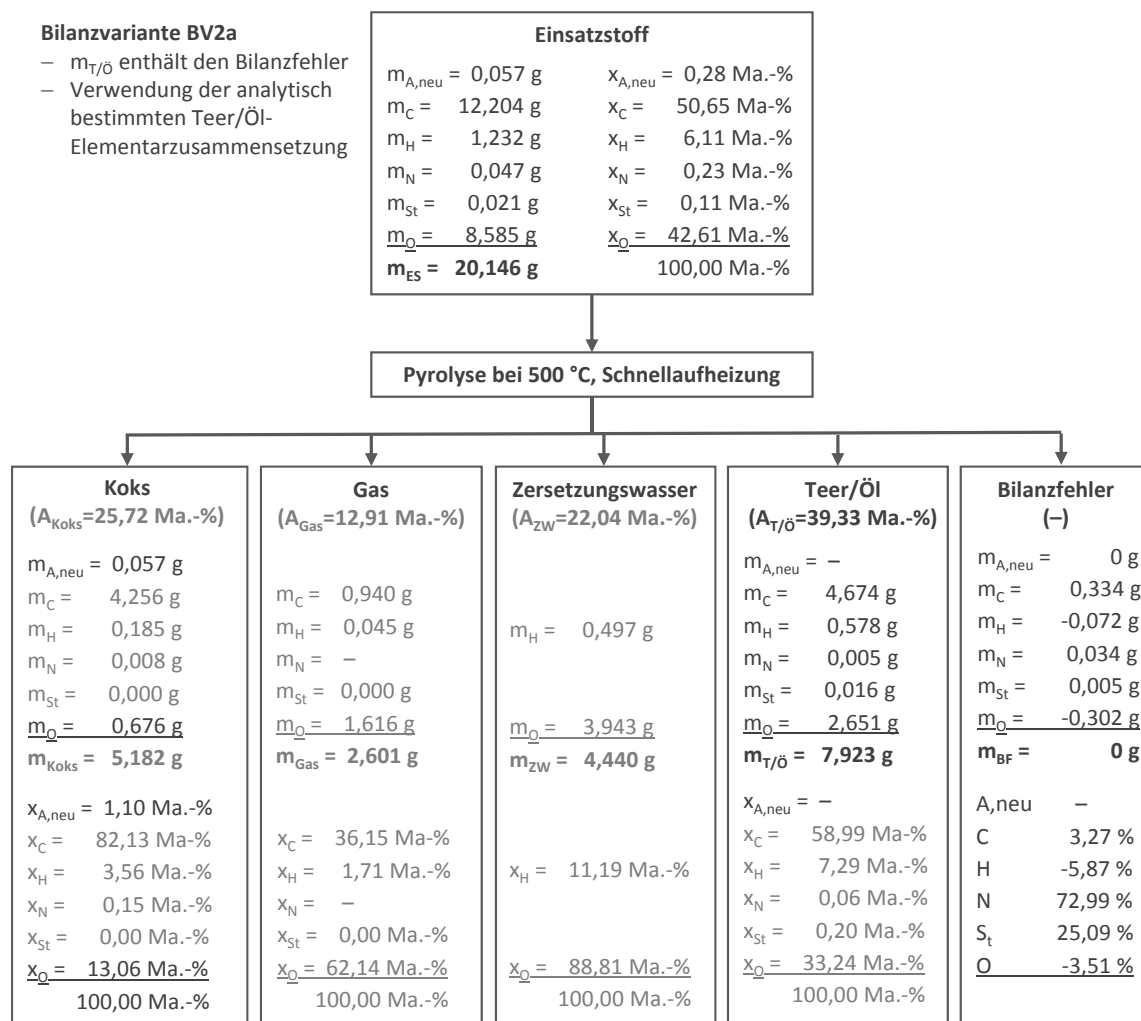


**Abb. D.1:** Bilanzbeispiel für Bilanzvariante BV1 anhand des Versuchs mit Sägerestholz, Fichte (rindenfrei) bei 500 °C und Schnellaufheizung (Versuchs-Nr.: LPA-500-2276-4)

**Bilanzierung am Beispiel Sägeresthholz Fichte, rindenfrei (Versuch LPA-500-2276-4)**

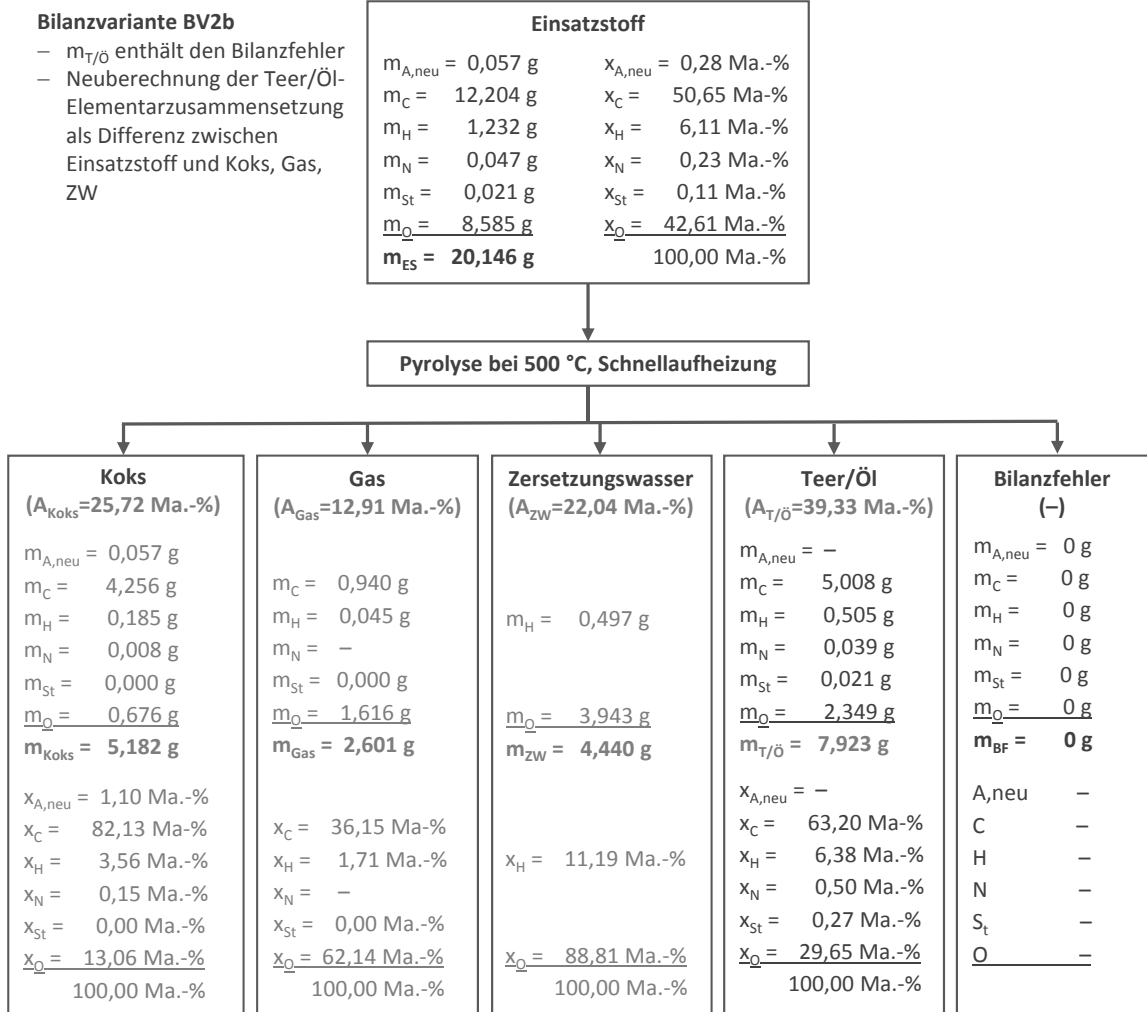
**Bilanzvariante BV2a**

- $m_{T/\bar{O}}$  enthält den Bilanzfehler
- Verwendung der analytisch bestimmten Teer/Öl-Elementarzusammensetzung



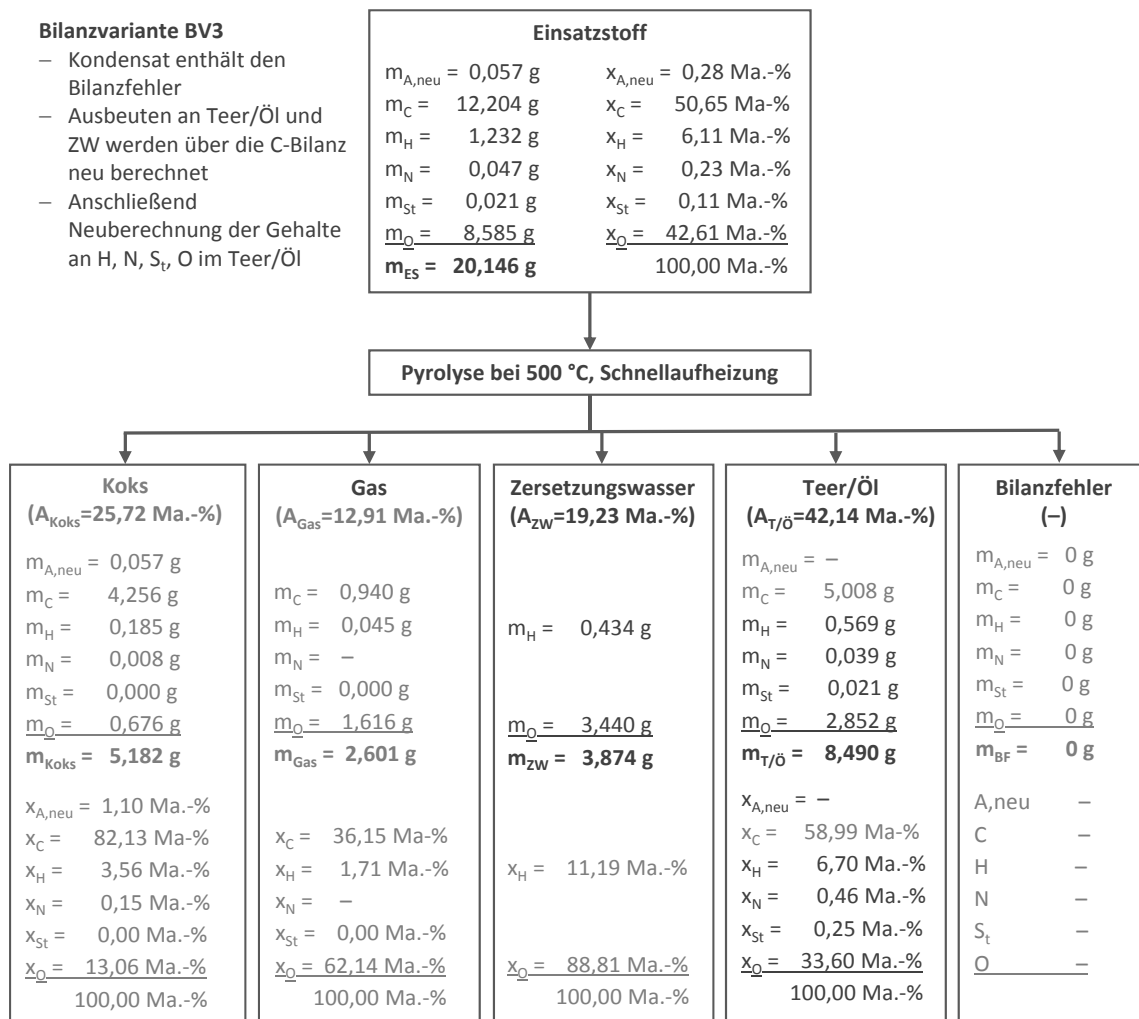
**Abb. D.2:** Bilanzbeispiel für Bilanzvariante BV2a anhand des Versuchs mit Sägeresthholz, Fichte (rindenfrei) bei 500 °C und Schnellaufheizung (Versuchs-Nr.: LPA-500-2276-4)

## Bilanzierung am Beispiel Sägereestholz Fichte, rindenfrei (Versuch LPA-500-2276-4)



**Abb. D.3:** Bilanzbeispiel für Bilanzvariante BV2b anhand des Versuchs mit Sägereestholz, Fichte (rindenfrei) bei 500 °C und Schnellaufheizung (Versuchs-Nr.: LPA-500-2276-4)

**Bilanzierung am Beispiel Sägerestholz Fichte, rindenfrei (Versuch LPA-500-2276-4)**



**Abb. D.4:** Bilanzbeispiel für Bilanzvariante BV3 anhand des Versuchs mit Sägerestholz, Fichte (rindenfrei) bei 500 °C und Schnellaufheizung (Versuchs-Nr.: LPA-500-2276-4)



## D.2 Vergleich der Bilanzfehler und Ergebnisse der Bilanzvarianten

**Tab. D.1:** Differenz zwischen Edukt und Produkten in den Elementebilanzen nach BV1 (absolute und relative Werte) für die Pyrolyseversuche zur Temperaturvariation mit Sägerestholz, Fichte (rindenfrei) SRH-FI

T <sub>max,Probe</sub> in °C	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749	Analyse
AHG in K/min	n. b.	38	45	45	50	44	39	52	67	76	77	82	89	103	105	101	Einsatzstoff
Versuchsanzahl	n=2	n=2	n=2	n=2	n=2	n=2	n=2	n=3	n=3	n=2	n=8	n=2	n=2	n=2	n=2	n=2	in Ma.-% (wf)
<b>BV1 – Differenz Elementebilanz (Edukt–Produkte), absolute Werte in Ma.-% (wf)</b>																	
A <sub>neu</sub>	0,04	-0,02	-0,06	-0,08	-0,07	-0,07	-0,07	-0,06	-0,04	-0,08	-0,07	-0,08	-0,07	-0,14	-0,18	-0,22	0,28
C	-1,45	-1,09	-0,90	-0,23	2,65	2,30	-0,88	-2,13	-1,24	1,42	0,39	-0,17	-0,46	0,20	0,80	1,08	50,65
H	0,40	-0,33	-0,22	-0,43	-0,30	-0,27	-0,44	-0,29	-0,74	-0,41	-0,42	-0,52	-0,33	-0,07	-0,27	-0,21	6,11
N	0,16	0,18	0,17	0,18	0,16	0,13	0,13	0,14	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16	0,11	0,16	0,14	0,23
St	-0,02	0,07	0,06	-0,04	-0,05	-0,05	-0,04	-0,04	0,02	0,03	-0,01	-0,01	0,00	-0,02	0,00	-0,04	0,11
O	-0,12	-1,16	-1,34	-0,08	-3,03	-1,64	-0,40	2,92	1,75	-0,04	-0,05	0,22	2,03	1,54	2,08	1,31	42,61
<b>BV1 – Differenz Elementebilanz (Edukt–Produkte), relative Werte in %</b>																	
A <sub>neu</sub>	12,4	-5,9	-19,5	-26,4	-24,9	-24,5	-23,6	-21,5	-12,5	-27,3	-23,8	-28,3	-25,5	-49,7	-65,0	-77,1	
C	-2,9	-2,2	-1,8	-0,4	5,2	4,5	-1,7	-4,2	-2,4	2,8	0,8	-0,3	-0,9	0,4	1,6	2,1	
H	6,5	-5,3	-3,6	-7,0	-4,8	-4,5	-7,3	-4,7	-12,1	-6,8	-6,8	-8,5	-5,5	-1,2	-4,5	-3,4	
N	69,1	75,4	71,8	75,2	69,0	55,4	57,2	60,7	68,9	70,6	70,0	73,2	66,4	46,6	67,1	61,7	
St	-19,6	67,5	60,1	-40,6	-47,5	-47,3	-39,8	-36,4	19,4	26,1	-9,9	-7,8	-2,5	-18,6	-2,9	-33,6	
O	-0,3	-2,7	-3,2	-0,2	-7,1	-3,9	-0,9	6,8	4,1	-0,1	-0,1	0,5	4,8	3,6	4,9	3,1	

**Tab. D.2:** Differenz zwischen Edukt und Produkten in den Elementbilanzen nach BV1 (absolute und relative Werte) für die Pyrolyseversuche zur Temperaturvariation mit Weizenstroh WS-P1

T <sub>max,Probe</sub> in °C	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750	Analyse
AHG in K/min	33	33	42	45	44	60	77	76	88	96	106	112	74	Einsatzstoff
Versuchszahl			n=2	n=2			n=3	n=8	n=3	n=3	n=2	n=4		in Ma.-% (wf)
<b>BV1 – Differenz Elementbilanz (Edukt-Produkte), relative Werte in Ma.-% (wf)</b>														
A <sub>neu</sub>	0,28	0,22	0,44	0,33	0,58	0,94	0,79	0,95	0,53	0,71	0,53	0,46	-0,50	7,93
C	0,47	-0,03	0,78	1,23	0,55	2,14	-1,20	-0,39	0,24	1,76	2,49	1,60	5,90	45,57
H	-0,36	-0,10	-0,20	-0,45	-0,36	-0,11	-0,44	0,00	-0,07	-0,07	-0,23	-0,14	-0,40	5,57
N	0,15	0,20	0,25	0,25	0,27	0,23	0,28	0,18	0,26	0,30	0,31	0,38	0,33	0,63
St	0,07	-0,02	-0,01	0,05	0,02	0,02	-0,10	-0,01	0,00	0,03	0,03	0,04	0,04	0,20
O	-0,46	-0,52	-1,27	-0,02	0,07	-4,55	0,15	-1,00	-0,96	-2,73	-1,52	-2,33	-6,88	40,09
<b>BV1 – Differenz Elementbilanz (Edukt-Produkte), relative Werte in %</b>														
A <sub>neu</sub>	3,6	2,8	5,6	4,2	7,3	11,8	10,0	12,0	6,6	9,0	6,7	5,7	-6,3	
C	1,0	-0,1	1,7	2,7	1,2	4,7	-2,6	-0,9	0,5	3,9	5,5	3,5	12,9	
H	-6,5	-1,9	-3,5	-8,0	-6,4	-2,1	-8,0	0,0	-1,2	-1,3	-4,1	-2,5	-7,2	
N	23,9	31,2	39,7	40,2	42,6	36,0	44,1	27,9	41,4	47,3	48,9	59,9	51,5	
St	32,5	-11,5	-2,8	27,5	8,2	8,1	-49,7	-6,5	-0,5	15,3	14,9	19,8	18,8	
O	-1,1	-1,3	-3,2	-0,1	0,2	-11,4	0,4	-2,5	-2,4	-6,8	-3,8	-5,8	-17,2	

**Tab. D.3:** Ausbeuten (Analyse und Berechnung nach BV2a/b und BV3), Bilanzfehler (BF) und Elementarzusammensetzung (Analyse) für Koks und Pyrolysegas bei den Versuchen zur Temperaturvariation mit Sägerestholz, Fichte (rindenfrei) SRH-FI

T <sub>max,Probe</sub> in °C	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
AHG in K/min	n.b.	38	45	45	50	44	39	52	67	76	77	82	89	103	105	101
Versuchsanzahl	n=2					n=2		n=3		n=2	n=8	n=2	n=2	n=2	n=3	n=2
Ausbeuten in Ma.-% (wf)																
A <sub>Koks</sub>	84,96	80,20	74,30	53,19	43,39	41,09	39,56	32,76	29,73	26,78	25,17	23,51	21,98	20,41	21,00	21,42
A <sub>Kond</sub>	13,89	17,83	21,59	39,46	50,01	50,84	51,66	56,34	58,51	59,72	61,15	62,74	60,85	59,46	58,89	55,85
A <sub>T/Ö</sub>	8,57	8,87	11,36	23,39	32,95	33,49	32,90	39,13	40,79	38,98	42,13	43,07	42,73	41,50	39,31	34,50
A <sub>Zw</sub>	5,33	8,96	10,23	16,07	17,07	17,35	18,76	17,21	17,72	20,74	19,02	19,66	18,11	17,96	19,59	21,35
A <sub>Gas</sub>	2,14	4,31	6,40	8,03	7,23	7,68	10,47	10,37	11,84	12,42	13,68	14,14	15,85	18,52	17,53	20,66
BF	-1,00	-2,35	-2,29	-0,68	-0,63	0,39	-1,70	0,54	-0,07	1,08	0,00	-0,39	1,32	1,61	2,58	2,07
Ausbeuten (BV2a und BV2b) in Ma.-% (wf)																
A <sub>Kond</sub> (+BF)	12,90	15,49	19,30	38,78	49,38	51,23	49,97	56,87	58,43	60,80	61,15	62,35	62,17	61,07	61,47	57,92
A <sub>T/Ö</sub> (+BF)	7,57	6,53	9,07	22,71	32,31	33,88	31,21	39,66	40,71	40,06	42,13	42,69	44,06	43,11	41,88	36,57
Ausbeuten (BV3) in Ma.-% (wf)																
A <sub>T/Ö</sub>	6,15	7,09	9,84	23,00	37,62	37,53	31,39	35,53	38,73	41,37	42,78	42,79	41,98	41,83	40,64	36,22
A <sub>Zw</sub>	6,75	8,40	9,46	15,78	11,76	13,70	18,58	21,34	19,70	19,43	18,37	19,56	20,19	19,24	20,83	21,70
Koks (Analyse) in Ma.-% (wf)																
X <sub>A,neu</sub>	0,33	0,35	0,38	0,53	0,65	0,69	0,72	0,87	0,96	1,06	1,13	1,21	1,29	1,39	1,35	1,33
X <sub>C</sub>	54,47	56,07	57,54	65,04	62,13	65,15	73,51	79,70	78,10	80,64	80,17	85,75	88,34	90,61	92,35	93,45
X <sub>H</sub>	5,13	5,78	5,68	5,29	4,89	4,79	4,95	4,31	4,25	3,75	3,53	3,33	2,95	2,58	2,30	1,86
X <sub>N</sub>	0,08	0,07	0,08	0,09	0,11	0,10	0,19	0,20	0,20	0,18	0,18	0,17	0,23	0,24	0,24	0,29
X <sub>St</sub>	0,12	0,02	0,03	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,01	0,00	0,12	0,11	0,10	0,20	0,14	0,10
X <sub>O</sub>	39,87	37,71	36,29	28,86	32,02	29,07	20,43	14,72	16,48	14,37	14,87	9,43	7,09	4,98	3,62	2,97
Pyrolysegas (Analyse) in Ma.-% (wf)																
X <sub>A</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X <sub>C</sub>	31,94	31,24	31,62	32,18	32,89	32,73	33,05	33,39	34,54	35,73	36,01	36,71	37,69	37,88	38,98	38,46
X <sub>H</sub>	0,09	0,07	0,09	0,17	0,29	0,26	0,28	0,69	0,96	1,50	1,68	1,92	2,60	2,75	3,70	3,72
X <sub>N</sub>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X <sub>St</sub>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X <sub>O</sub>	67,96	68,69	68,29	67,65	66,82	67,01	66,67	65,92	64,50	62,77	62,31	61,37	59,71	59,37	57,32	57,82

**Tab. D.4:** Vergleich der Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen für BV1, BV2b und BV3 bei den Pyrolyseversuchen zur Temperaturvariation mit SRH-FI

T <sub>max,Probe</sub> in °C	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
AHG in K/min	n.b.	38	45	45	50	44	39	52	67	76	77	82	89	103	105	101
Versuchsanzahl	n=2		n=2		n=2		n=3		n=2		n=8		n=2		n=3	
Teer/Öl (Analyse – BV1) in Ma.-% (wf)																
x <sub>C</sub>	59,91	61,18	59,67	58,56	56,66	56,93	57,69	59,32	60,26	59,50	59,71	59,12	60,17	60,10	60,09	62,63
x <sub>H</sub>	8,82	8,97	8,47	8,19	7,15	7,33	7,51	7,65	8,56	7,74	7,79	7,84	7,86	7,57	7,79	8,01
x <sub>N</sub>	0,06	0,05	0,05	0,04	0,07	0,19	0,07	0,07	0,03	0,05	0,06	0,05	0,07	0,18	0,07	0,08
x <sub>St</sub>	0,27	0,20	0,20	0,20	0,21	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,21	0,21	0,35
x <sub>O</sub>	30,94	29,60	31,61	33,01	35,91	35,33	34,52	32,75	30,95	32,51	32,23	32,79	31,70	31,94	31,84	28,93
Teer/Öl (als Differenz berechnet – BV2b) in Ma.-% (wf)																
x <sub>C</sub>	46,35	56,29	57,84	58,60	65,52	63,31	56,90	53,37	57,30	62,02	60,62	59,10	57,85	58,99	59,53	63,42
x <sub>H</sub>	15,04	7,81	8,53	6,60	6,41	6,42	6,59	6,80	6,77	6,45	6,80	6,71	6,83	7,07	6,56	6,90
x <sub>N</sub>	2,10	2,35	1,71	0,81	0,57	0,57	0,50	0,43	0,43	0,47	0,45	0,45	0,42	0,43	0,45	0,48
x <sub>St</sub>	0,03	1,16	0,85	0,02	0,06	0,07	0,08	0,11	0,25	0,27	0,18	0,19	0,19	0,15	0,19	0,24
x <sub>O</sub>	36,48	32,39	31,07	33,97	27,44	29,63	35,93	39,29	35,25	30,79	31,95	33,55	34,71	33,36	33,27	28,96
Teer/Öl (berechnet über C-Bilanz – BV3) in Ma.-% (wf)																
x <sub>C</sub>	59,91	61,18	59,67	58,56	56,66	56,93	57,69	59,32	60,26	59,50	59,71	59,12	60,17	60,10	60,09	62,63
x <sub>H</sub>	16,17	7,51	8,44	6,60	7,05	6,90	6,52	6,31	6,54	6,64	6,87	6,71	6,65	6,99	6,52	6,95
x <sub>N</sub>	2,72	2,56	1,77	0,81	0,49	0,51	0,50	0,47	0,45	0,45	0,44	0,45	0,44	0,44	0,45	0,47
x <sub>St</sub>	0,04	1,27	0,88	0,02	0,05	0,06	0,08	0,12	0,27	0,26	0,18	0,19	0,20	0,16	0,19	0,24
x <sub>O</sub>	21,16	27,48	29,24	34,01	35,75	35,60	35,21	33,78	32,48	33,15	32,80	33,53	32,54	32,31	32,75	29,71

**Tab. D.5:** Ausbeuten (Analyse und Berechnung nach BV2a/b und BV3), Bilanzfehler (BF) und Elementarzusammensetzung (Analyse) für Koks und Pyrolysegas bei den Versuchen zur Temperaturvariation mit Weizenstroh WS-P1

max. Probe in °C	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
AHG in K/min	33	33	42	45	44	60	77	76	88	96	106	112	74
Versuchsanzahl			n=2	n=2			n=3	n=8	n=3	n=3	n=2	n=4	
<b>Ausbeuten in Ma.-% (wf)</b>													
AKoks	79,80	68,13	47,11	44,11	39,80	36,74	33,60	32,44	31,30	30,22	29,59	29,00	30,84
AKond	15,94	23,06	37,65	40,71	42,74	45,62	46,82	47,87	47,42	45,73	47,45	46,64	46,47
AT/Ö	7,25	10,74	18,86	20,54	23,12	24,17	27,10	28,05	27,07	23,22	24,29	24,21	15,27
Azw	8,69	12,31	18,78	20,17	19,61	19,47	19,72	20,22	20,34	22,51	23,16	22,43	15,27
AGas	4,11	9,07	15,25	13,77	16,33	19,00	20,11	20,24	21,28	24,05	21,36	24,36	24,21
BF	0,15	-0,25	0,00	1,40	1,13	-1,35	-0,53	-0,27	0,00	0,00	1,60	0,00	-1,52
<b>Ausbeuten (BV2a und BV2b) in Ma.-% (wf)</b>													
AKond (+BF)	16,09	22,80	37,64	42,12	43,87	44,26	46,29	47,32	47,42	45,73	49,05	46,64	44,95
AT/Ö (+BF)	7,40	10,49	18,86	21,95	24,26	24,79	26,57	27,10	27,08	23,22	25,89	24,21	29,68
<b>Ausbeuten (C-Bilanz – BV3) in Ma.-% (wf)</b>													
AT/Ö	8,02	10,69	20,16	22,57	24,02	27,89	25,31	27,29	27,46	25,98	28,21	26,73	24,31
Azw	8,07	12,11	17,48	19,55	19,85	16,37	20,98	20,03	19,96	19,75	20,84	19,91	20,64
<b>Koks (Analyse) in Ma.-% (wf)</b>													
xA,neu	9,94	11,64	16,84	17,98	19,93	21,59	23,61	24,45	25,34	26,25	26,81	27,35	25,72
xC	49,35	53,42	60,86	61,98	63,93	63,93	65,21	66,07	67,65	68,55	68,39	69,46	68,93
xH	5,38	4,99	4,38	4,24	3,87	3,47	3,04	2,68	2,34	2,04	1,72	1,42	1,01
xN	0,58	0,61	0,70	0,74	0,77	0,70	0,64	0,71	0,64	0,63	0,63	0,58	0,70
xSt	0,15	0,27	0,30	0,23	0,34	0,34	0,30	0,32	0,34	0,34	0,35	0,35	0,37
xO	34,60	29,07	16,92	14,83	11,16	9,97	7,20	5,77	3,69	2,19	2,10	0,84	3,27
<b>Pyrolysegas (Analyse) in Ma.-% (wf)</b>													
xA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
xC	31,97	33,30	31,66	32,58	33,00	32,02	32,87	33,36	34,12	34,47	34,80	34,74	34,92
xH	0,02	0,04	0,07	0,09	0,24	0,32	0,78	1,07	1,52	2,11	2,49	2,62	3,46
xN	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
xSt	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
xO	67,99	66,65	68,26	67,32	66,76	67,65	66,34	65,56	64,35	63,41	62,69	62,62	61,60

**Tab. D.6:** Vergleich der Teer/Öl-Elementarzusammensetzungen für BV1, BV2b und BV3 bei den Pyrolyseversuchen zur Temperaturvariation mit WS-P1

T <sub>max,Probe</sub> in °C	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
AHG in K/min	33	33	42	45	44	60	77	76	88	96	106	112	74
Versuchszahl	n=2		n=2				n=3	n=8	n=3	n=3	n=2	n=4	
Teer/Öl (Analyse – BV1) in Ma.-% (wf)													
x <sub>C</sub>	60,82	57,58	59,91	60,93	61,36	57,38	67,38	63,72	62,42	63,78	63,48	63,47	65,24
x <sub>H</sub>	9,21	8,32	8,43	9,15	9,31	8,06	9,71	8,09	8,51	8,61	8,92	8,87	8,71
x <sub>N</sub>	0,22	0,17	0,28	0,26	0,26	0,61	0,51	0,80	0,63	0,61	0,57	0,35	0,60
x <sub>St</sub>	0,20	0,35	0,34	0,21	0,20	0,23	0,73	0,38	0,34	0,28	0,26	0,23	0,29
x <sub>O</sub>	29,55	33,58	31,04	29,45	28,87	33,72	21,67	27,01	28,10	26,72	26,77	27,08	25,16
Teer/Öl (als Differenz berechnet – BV2b) in Ma.-% (wf)													
x <sub>C</sub>	65,95	58,71	64,03	62,64	60,76	64,55	64,19	64,16	63,30	71,35	69,15	70,07	53,44
x <sub>H</sub>	4,11	7,54	7,38	6,52	7,40	8,29	8,23	8,20	8,27	8,29	7,48	8,30	9,14
x <sub>N</sub>	2,26	2,06	1,61	1,40	1,35	1,51	1,57	1,48	1,60	1,90	1,73	1,92	1,41
x <sub>St</sub>	1,08	0,14	0,31	0,44	0,26	0,29	0,37	0,35	0,34	0,41	0,36	0,39	0,28
x <sub>O</sub>	26,60	31,55	26,67	29,00	30,23	25,36	25,64	25,81	26,49	18,05	21,28	19,32	35,73
Teer/Öl (berechnet über C-Bilanz – BV3) in Ma.-% (wf)													
x <sub>C</sub>	60,82	57,58	59,91	60,93	61,36	57,38	67,38	63,72	62,42	63,78	63,48	63,47	65,24
x <sub>H</sub>	4,66	7,61	7,63	6,65	7,37	8,61	8,08	8,22	8,31	8,60	7,78	8,57	8,68
x <sub>N</sub>	2,08	2,02	1,51	1,36	1,37	1,34	1,65	1,47	1,58	1,70	1,59	1,73	1,72
x <sub>St</sub>	0,99	0,14	0,29	0,43	0,26	0,26	0,39	0,34	0,33	0,36	0,33	0,35	0,34
x <sub>O</sub>	31,45	32,65	30,66	30,63	29,64	32,41	22,50	26,25	27,36	25,56	26,82	25,88	24,02

### D.3 Wiederholbarkeit der Ergebnisse anhand der Referenzeinsatzstoffe

**Tab. D.7:** Mittelwerte und prozentuale Standardabweichung der Produktausbeuten, Gaszusammensetzung (Hauptkomponenten) und Gasdichte für die Pyrolyseversuche mit WS-P1 (500 °C, n=8 und 700 °C, n=4) und SRH-FI (500 °C, n=8)

Einsatzstoff T <sub>Pyro</sub> (Versuche)	WS-P1				SRH-FI	
	500 °C (n=8)		700 °C (n=4)		500 °C (n=8)	
	Wert	RSD in %	Wert	RSD in %	Wert	RSD in %
<i>Ausbeuten in Ma.-% (wf)</i>						
A <sub>Koks</sub>	32,44	1,2	29,00	0,3	25,17	4,5
A <sub>Kond</sub>	47,33	1,1	46,64	1,4	61,15	1,9
A <sub>T/Ö</sub>	27,30	4,4	26,73	3,5	42,78	0,9
A <sub>ZW</sub>	20,03	6,3	19,91	5,2	18,37	4,1
A <sub>Gas</sub>	20,24	3,6	24,36	2,7	13,68	9,1
<i>Gaszusammensetzung in Vol.-% (Hauptkomponenten)</i>						
H <sub>2</sub>	1,13	12,5	12,29	7,7	1,62	24,2
CH <sub>4</sub>	6,32	8,9	10,86	2,0	10,98	9,9
CO	31,98	8,7	26,57	4,0	41,74	3,3
CO <sub>2</sub>	58,68	5,2	48,02	0,3	44,17	4,2
<i>Gaszusammensetzung in Vol.-% (Kohlenwasserstoffe)</i>						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,15	10,4	1,26	1,4	0,80	6,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,30	8,0	0,29	0,3	0,40	9,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,26	28,1	0,30	6,4	0,14	27,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,09	181,2	0,36	4,4	0,14	101,3
gesättigte Kwst <sup>a</sup>	1,44	14,6	1,60	1,2	0,95	9,2
ungesättigte Kwst <sup>a</sup>	0,45	27,8	0,65	2,7	0,55	26,0
<i>Pyrolysegasdichte in kg/m<sup>3</sup> i.N.</i>						
ρ <sub>Gas</sub>	1,634	1,5	1,405	0,9	1,497	1,3

<sup>a</sup> Summe der gesättigten C2- bis C4-Kohlenwasserstoffe im Pyrolysegas, d. h. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

<sup>b</sup> Summe der ungesättigten C2- bis C4-Kohlenwasserstoffe im Pyrolysegas, d. h. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>

**Tab. D.8:** Mittelwert und prozentuale Standardabweichung für Zusammensetzung, Energieinhalt und  $q_{\text{chem}}$  der Pyrolyseprodukte für die Versuche mit Weizenstroh WS-P1 (500 °C, n=8; 700 °C, n=4) und Sägerestholz (500 °C, n=8)

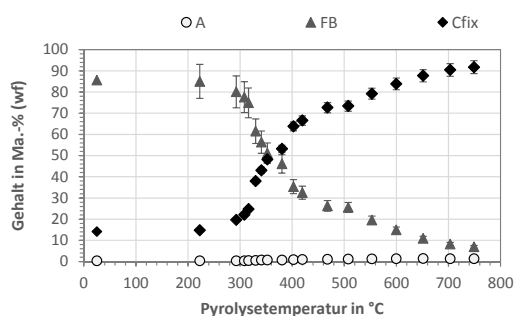
Einsatzstoff	WS-P1				SRH-FI		
T <sub>pyro</sub> (Versuche)	500 °C (n=8)		700 °C (n=4)		500 °C (n=8)		
	Wert	RSD in %	Wert	RSD in %	Wert	RSD in %	
Koks	Immediatanalyse in Ma.-% (wf)						
	x <sub>A,Koks</sub>	24,45	1,3	27,35	0,1	1,31	4,8
	x <sub>FB</sub>	19,82	5,2	10,12	5,6	25,52	9,4
	x <sub>Cfix</sub>	55,73	1,4	62,53	0,9	73,17	3,3
	Elementaranalyse in Ma.-% (wf)						
	x <sub>C</sub>	66,07	0,4	69,46	0,2	80,17	3,8
	x <sub>H</sub>	2,68	1,7	1,42	1,8	3,53	3,3
	x <sub>N</sub>	0,71	3,2	0,58	6,0	0,18	9,2
	x <sub>St</sub>	0,32	11,1	0,35	8,6	0,12	86,7
	x <sub>O</sub>	5,77	4,2	0,84	15,6	14,70	19,9
	Brennwert/Heizwert in kJ/kg (wf)						
	H <sub>O</sub>	24.690	0,8	25.064	1,0	30.882	1,2
	H <sub>U</sub>	24.106	0,8	24.754	1,1	30.112	1,2
	q <sub>chem</sub> in kJ/kg ES (wf)						
	H <sub>O</sub>	8.009	1,8	7.269	1,1	7.800	3,9
	H <sub>U</sub>	7.819	1,8	7.179	1,2	7.605	3,8
Pyrolysegas	Elementaranalyse in Ma.-% (wf)						
	x <sub>C</sub>	33,36	0,7	34,74	0,0	36,01	1,0
	x <sub>H</sub>	1,07	9,6	2,62	4,7	1,68	7,6
	x <sub>N</sub>	–	–	–	–	–	–
	x <sub>St</sub>	0,01	109,7	0,02	4,2	0,00	76,5
	x <sub>O</sub>	65,57	0,5	62,61	0,2	62,31	0,8
	Brennwert/Heizwert in kJ/kg (wf)						
	H <sub>O</sub>	4.895	4,8	7.672	2,0	7.205	4,8
	H <sub>U</sub>	4.751	4,6	7.264	1,8	6.960	4,7
	q <sub>chem</sub> in kJ/kg ES (wf)						
	H <sub>O</sub>	991	6,8	1.869	3,8	983	7,1
	H <sub>U</sub>	962	6,6	1.770	3,6	949	7,0
Teer/Öl	Elementaranalyse in Ma.-% (wf)						
	x <sub>C</sub>	63,72	4,9	63,47	0,9	59,74	0,7
	x <sub>H</sub>	8,22	3,3	8,57	12,7	6,76	3,4
	x <sub>N</sub>	1,47	6,1	1,73	3,4	0,45	2,0
	x <sub>St</sub>	0,34	13,6	0,35	10,4	0,20	28,8
	x <sub>O</sub>	26,25	11,9	25,87	2,0	32,85	1,4
	Brennwert/Heizwert in kJ/kg (wf)						
	H <sub>O</sub>	28.141	7,1	29.978	3,4	26.666	3,1
	H <sub>U</sub>	26.377	7,1	28.074	6,1	24.966	3,1
	q <sub>chem</sub> in kJ/kg ES (wf)						
	H <sub>O</sub>	7.682	5,3	8.012	3,0	11.423	2,8
	H <sub>U</sub>	7.201	5,5	7.504	7,3	10.700	2,8



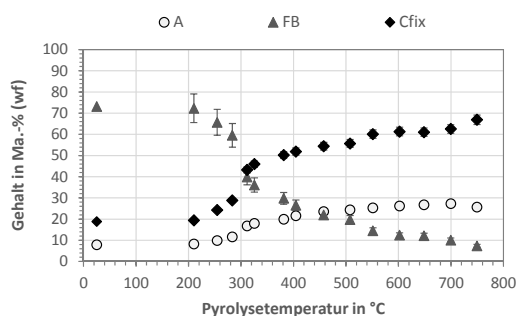
## D.4 Temperatureinfluss auf Produktverteilung und -zusammensetzung

**Tab. D.9:** Gemessene Proben und Reaktorauswandtemperaturen bei Versuchsende und die erhaltenen Aufheizraten für die Versuche mit SRH-FI und TO-P bei Schnellaufheizung

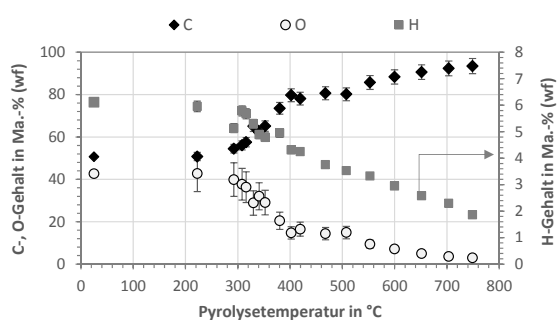
$T_{\text{Probe}}$ in °C	$T_{\text{R,a}}$ in °C	$\Delta T$ in °C	AHG in K/min	$T_{\text{Probe}}$ in °C	$T_{\text{R,a}}$ in °C	$\Delta T$ in °C	AHG in K/min
<i>SRH-FI, Schnellaufheizung</i>				<i>TO-P, Schnellaufheizung</i>			
223	284	61	31	244	331	87	57
293	333	41	-	299	372	73	60
308	348	40	38	325	491	166	73
316	355	39	45	336	419	83	56
330	368	38	45	353	521	168	71
341	387	46	50	426	483	57	55
352	380	28	44	445	561	117	57
380	414	34	39	511	590	79	80
402	429	27	52	543	602	59	71
419	451	31	67	619	691	73	92
468	495	27	76	649	742	93	119
508	532	24	77	707	770	63	116
553	573	21	82	752	773	22	103
600	614	14	89				
652	665	13	103				
703	712	8	105				
749	758	9	101				



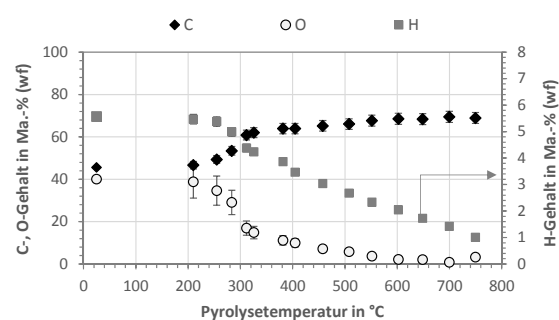
a) SRH-FI – Immediatanalyse



b) WS-P1 – Immediatanalyse

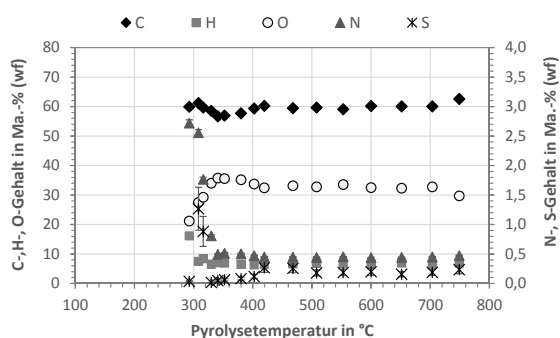


c) SRH-FI – C, H, O

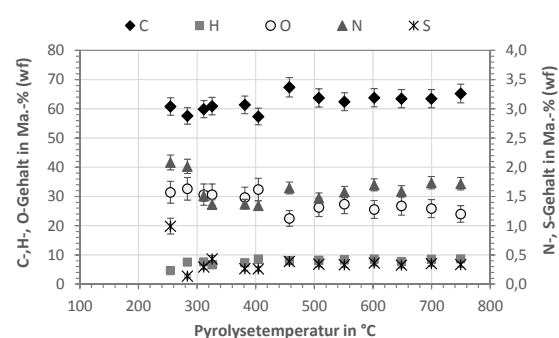


d) WS-P1 – C, H, O

**Abb. D.5:** Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung des Kokes (Immediat-, Elementaranalyse) aus der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1)

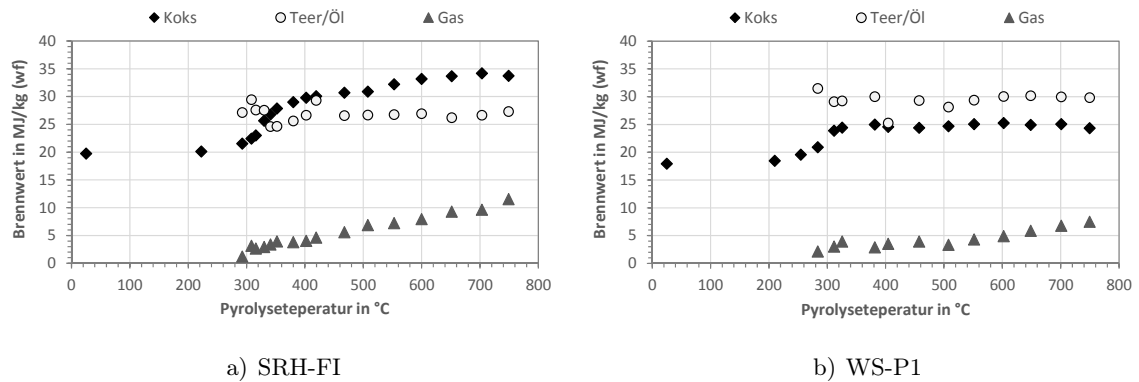


a) SRH-FI



b) WS-P1

**Abb. D.6:** Einfluss der Temperatur auf die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung aus der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1)



**Abb. D.7:** Einfluss der Temperatur auf die Produktbrennwerte aus der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1)

D.5 Ergebnisse zu Produktverteilung- und -zusammensetzung für  
Sägerestholz, Fichte (rindefrei) SRH-FI und Weizenstroh WS-P1

**Tab. D.10:** Produktausbeuten und Zusammensetzung des Kokses in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P1) bei Schnellaufheizung

T <sub>max,Probe</sub> in °C	210	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
AHG in K/min	26	33	33	42	45	44	60	77	76	88	96	106	112	74
Versuchsanzahl	1	1	1	2	2	1	1	3	8	3	3	2	4	1
<i>Ausbeuten in Ma.-% (wf)</i>														
A <sub>Koks</sub>	95,51	79,80	68,13	47,11	44,11	39,80	36,74	33,60	32,44	31,30	30,22	29,59	29,00	30,84
A <sub>Kond</sub> (+BF)	4,09	16,09	22,80	37,65	42,11	43,87	44,26	46,29	47,33	47,42	45,73	49,05	46,64	44,95
A <sub>T/Ö</sub> (+BF)	–	8,02	10,70	20,16	22,56	24,02	27,89	25,31	27,30	27,46	25,98	28,21	26,73	24,31
A <sub>ZW</sub>	–	8,07	12,11	17,48	19,55	19,85	16,37	20,98	20,03	19,96	19,75	20,84	19,91	20,64
A <sub>Gas</sub>	0,40	4,11	9,07	15,25	13,77	16,33	19,00	20,11	20,24	21,28	24,05	21,36	24,36	24,21
<i>Immediatanalyse Koks in Ma.-% (wf)</i>														
x <sub>A,neu</sub>	8,30	9,94	11,64	16,84	17,98	19,93	21,59	23,61	24,45	25,34	26,25	26,81	27,35	25,72
FB	72,31	65,70	59,54	39,92	36,07	29,84	26,54	21,98	19,82	14,53	12,41	12,18	10,12	7,40
C <sub>fix,neu</sub>	19,39	24,36	28,82	43,24	45,95	50,23	51,87	54,41	55,73	60,13	61,34	61,01	62,53	66,88
<i>Elementarzusammensetzung Koks in Ma.-% (wf)</i>														
x <sub>C</sub>	46,66	49,35	53,42	60,86	61,98	63,93	63,93	65,21	66,07	67,65	68,55	68,39	69,46	68,93
x <sub>H</sub>	5,47	5,38	4,99	4,38	4,24	3,87	3,47	3,04	2,68	2,34	2,04	1,72	1,42	1,01
x <sub>N</sub>	0,56	0,58	0,61	0,70	0,74	0,77	0,70	0,64	0,71	0,64	0,63	0,63	0,58	0,70
x <sub>St</sub>	0,24	0,15	0,27	0,30	0,23	0,34	0,34	0,30	0,32	0,34	0,34	0,35	0,35	0,37
x <sub>O</sub>	38,77	34,60	29,07	16,92	14,83	11,16	9,97	7,20	5,77	3,69	2,19	2,10	0,84	3,27
<i>Atomverhältnisse Koks</i>														
O/C	0,624	0,526	0,408	0,209	0,180	0,131	0,117	0,083	0,066	0,041	0,024	0,023	0,009	0,036
H/C	1,397	1,299	1,112	0,858	0,814	0,721	0,647	0,555	0,483	0,412	0,355	0,300	0,244	0,174

**Tab. D.11:** Elementarzusammensetzung, O/C- und H/C-Atomverhältnis des Pyrolysegases und des Teer/Öl sowie Pyrolysegasdichte in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P1) bei Schnellaufheizung

T <sub>max,Probe</sub> in °C	210	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
<i>Elementarzusammensetzung Pyrolysegas in Ma.-% (w/f)</i>														
x <sub>C</sub>	30,36	31,97	33,30	31,66	32,58	33,00	32,02	32,87	33,36	34,12	34,47	34,80	34,74	34,92
x <sub>H</sub>	0,10	0,02	0,04	0,07	0,09	0,24	0,32	0,78	1,07	1,52	2,11	2,49	2,62	3,46
x <sub>N</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
x <sub>St</sub>	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
x <sub>O</sub>	69,53	68,00	66,65	68,25	67,32	66,75	67,65	66,35	65,57	64,35	63,40	62,70	62,61	61,60
<i>Atomverhältnisse Gas</i>														
O/C	1,719	1,597	1,503	1,618	1,551	1,519	1,586	1,516	1,476	1,416	1,381	1,353	1,353	1,324
H/C	0,038	0,006	0,013	0,028	0,034	0,087	0,119	0,282	0,383	0,530	0,730	0,852	0,900	1,182
<i>Pyrolysegasdichte in kg/m<sup>3</sup> i. N.</i>														
$\rho_{\text{Gas}}$	1,740	1,682	1,614	1,700	1,651	1,631	1,685	1,659	1,634	1,574	1,509	1,431	1,405	1,266
<i>Elementarzusammensetzung Teer/Öl in Ma.-% (w/f) – berechnet über C-Bilanz (BV<sup>3</sup>, s. Abschnitt 5.1.1, S. 89)</i>														
x <sub>C</sub>	–	60,82	57,58	59,91	60,93	61,36	57,38	67,38	63,72	62,42	63,78	63,48	63,47	65,24
x <sub>H</sub>	–	4,66	7,61	7,63	6,65	7,37	8,61	8,08	8,22	8,31	8,60	7,78	8,57	8,68
x <sub>N</sub>	–	2,08	2,02	1,51	1,36	1,37	1,34	1,65	1,47	1,58	1,70	1,59	1,73	1,72
x <sub>St</sub>	–	0,99	0,14	0,29	0,43	0,26	0,26	0,39	0,34	0,33	0,36	0,33	0,35	0,34
x <sub>O</sub>	–	31,45	32,65	30,66	30,63	29,64	32,41	22,50	26,25	27,37	25,56	26,82	25,87	24,03
<i>Atomverhältnisse Teer/Öl</i>														
O/C	–	0,388	0,426	0,384	0,377	0,363	0,424	0,251	0,309	0,329	0,301	0,317	0,306	0,277
H/C	–	0,913	1,575	1,517	1,300	1,431	1,788	1,429	1,537	1,586	1,606	1,461	1,609	1,586

**Tab. D.12:** Gaszusammensetzung und -speziesausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P1) mit Schnel-  
laufheizung. ( $C_2H_2$  bei keinem Versuch im Gas detektiert)

$T_{\text{max,Probe}}$ in °C	210	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
<i>Zusammensetzung des Pyrolysegases in Vol.-% (Summe 100 Vol.-%)</i>														
H <sub>2</sub>	1,90	0,11	0,15	0,15	0,19	0,28	0,43	0,71	1,13	2,92	6,75	10,51	12,29	20,65
CH <sub>4</sub>	0,00	0,07	0,21	0,45	0,61	1,64	2,07	4,43	6,32	8,56	10,47	11,00	10,86	10,85
CO	27,65	40,17	49,25	36,88	43,23	43,83	35,24	33,20	31,98	31,51	27,29	27,36	26,57	24,28
CO <sub>2</sub>	70,45	59,61	50,35	62,40	55,85	53,98	61,79	60,10	58,68	54,82	52,99	48,83	48,02	42,18
H <sub>2</sub> S	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
COS	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	n.d.	0,01	0,06	0,06	0,15	0,19	0,92	1,15	1,34	1,39	1,31	1,26	1,12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,08	0,07	0,22	0,30	0,35	0,32	0,30	0,29	0,25
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n.d.	0,00	n.d.	0,02	0,01	0,04	0,09	0,24	0,26	0,26	0,34	0,30	0,30	0,28
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,09	0,15	0,09	0,14	0,37	0,34	0,36	0,31
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,01	0,00	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.	0,01	0,01	0,02	0,01	0,05	0,03	0,03	0,05
<i>Ausbeute der Pyrolysegaskomponenten in l i.N./kg (wuf)</i>														
H <sub>2</sub>	0,04	0,03	0,08	0,14	0,16	0,28	0,48	0,86	1,40	3,95	10,75	15,66	21,35	39,50
CH <sub>4</sub>	0,00	0,02	0,12	0,41	0,50	1,64	2,33	5,37	7,82	11,53	16,68	16,40	18,84	20,75
CO	0,64	9,82	27,68	33,08	35,99	43,87	39,74	40,29	39,58	42,55	43,50	40,82	46,01	46,43
CO <sub>2</sub>	1,64	14,58	28,30	55,97	46,64	54,03	69,66	72,81	72,65	74,15	84,49	72,89	83,26	80,67
H <sub>2</sub> S	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
COS	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	n.d.	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	n.d.	0,01	0,05	0,05	0,15	0,21	1,11	1,43	1,81	2,21	1,96	2,18	2,14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,02	0,08	0,08	0,27	0,37	0,47	0,51	0,44	0,50	0,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n.d.	0,00	n.d.	0,02	0,01	0,04	0,10	0,29	0,32	0,35	0,54	0,45	0,53	0,54
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,10	0,19	0,11	0,20	0,59	0,50	0,62	0,60
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,01	0,00	0,08	0,10	0,01	0,00	0,01	0,00
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.	0,01	0,02	0,02	0,01	0,07	0,04	0,05	0,09
Gasausbeute	2,32	24,45	56,21	89,69	83,40	100,09	112,74	121,22	123,82	135,13	159,40	149,21	173,38	191,26

**Tab. D.13:** Brenn- und Heizwerte der Pyrolyseprodukte, Energieverteilung und Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P1) bei Schnellaufheizung

T <sub>max,Probe</sub> in °C	210	255	284	312	326	381	405	458	508	551	602	649	700	750
<i>Brennwerte in kJ/kg (wf)</i>														
H <sub>O,Koks</sub>	18,436	19,559	20,899	23,878	24,429	24,970	24,558	24,414	24,690	25,064	25,250	24,906	25,064	24,327
H <sub>O,Gas</sub>	2,138	3,052	3,932	2,903	3,516	3,922	3,358	4,304	4,895	5,855	6,762	7,499	7,672	9,033
H <sub>O,T/Ö</sub>	n.b.	n.b.	31,475	29,089	29,241	30,008	25,247	29,298	28,141	29,388	30,019	30,169	29,978	29,834
<i>Heizwert in kJ/kg (wf)</i>														
H <sub>U,Koks</sub>	17,243	18,386	19,800	22,923	23,504	24,126	23,801	23,751	24,106	24,553	24,805	24,530	24,754	24,108
H <sub>U,Gas</sub>	2,126	3,050	3,927	2,894	3,503	3,890	3,317	4,201	4,751	5,645	6,456	7,119	7,264	8,436
H <sub>U,T/Ö</sub>	n.b.	n.b.	29,659	27,250	27,245	27,978	23,489	27,182	26,377	27,531	28,140	28,222	28,074	27,933
<i>Energieverteilung (Basis: H<sub>O</sub>) in %</i>														
Koks	98,2	87,0	79,4	62,7	60,1	55,4	50,3	45,7	44,6	43,7	42,5	41,1	40,5	41,8
Gas	0,0	0,7	2,0	2,5	2,7	3,6	3,6	4,8	5,5	6,9	9,1	8,9	10,4	12,2
Teer/Öl	–	–	18,8	32,7	36,8	40,2	39,3	41,3	42,8	45,0	43,5	47,4	44,7	40,4
<i>Energieverteilung (Basis: H<sub>U</sub>) in %</i>														
Koks	98,5	87,7	80,7	64,6	62,0	57,4	52,3	47,7	46,8	46,0	44,8	43,4	42,9	44,5
Gas	0,1	0,8	2,1	2,6	2,9	3,8	3,8	5,1	5,7	7,2	9,3	9,1	10,6	12,2
Teer/Öl	–	–	19,0	32,9	36,8	40,2	39,2	41,1	43,1	45,2	43,7	47,6	44,9	40,6
<i>Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in kJ/kg (wf)</i>														
Δh <sub>pyro</sub> (H <sub>O</sub> )	–	–	345	48	431	362	-909	-1024	-834	-316	-436	56	-328	-534
Δh <sub>pyro</sub> (H <sub>U</sub> )	–	–	318	10	298	254	-867	-1107	-807	-302	-397	17	-295	-495
<i>Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in %</i>														
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>O</sub> )	–	–	1,8	0,2	2,2	1,9	-4,7	-5,3	-4,3	-1,6	-2,2	0,3	-1,7	-2,7
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>U</sub> )	–	–	1,8	0,1	1,6	1,4	-4,8	-6,1	-4,4	-1,7	-2,2	0,1	-1,6	-2,7

**Tab. D.14:** Dichte, Porenvolumen und spezifische Oberfläche des Kokses aus der Pyrolyse von Weizenstroh (WS-P3) bei verschiedenen Temperaturen und Schnellaufheizung

T <sub>max,Probe</sub> in °C	260	307	361	410	463	504	559	607	655	709	753	801
AHG in K/min	60	71	86	91	93	117	116	130	153	156	140	119
Versuchsanzahl	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
<i>Dichte in kg/m<sup>3</sup></i>												
$\rho_{roh}$	1082	1041	933	856	800	808	789	799	711	816	759	814
$\rho_{rein}$	1498	1484	1461	1454	1509	1504	1576	1620	1623	1703	1740	1861
<i>Porosität in %</i>												
$\epsilon$	27,8	29,8	36,1	41,1	47,0	46,3	50,0	50,7	56,2	52,1	56,4	56,3
<i>Porenvolumen in mm<sup>3</sup>/g</i>												
PV <sub>ges</sub>	257	287	387	481	587	573	634	634	790	638	743	691
PV <sub>makro</sub>	200	259	330	408	428	466	470	500	543	501	533	497
PV <sub>meso</sub>	5	0	10	14	7	7	9	9	14	9	20	8
PV <sub>mikro</sub>	52	28	48	58	152	101	155	126	233	128	190	187
<i>Porenradienverteilung in %</i>												
X <sub>makro</sub>	77,8	90,3	85,2	84,9	72,9	81,3	74,1	78,8	68,7	78,6	71,7	71,9
X <sub>meso</sub>	1,9	0,0	2,5	2,9	1,2	1,2	1,4	1,4	1,7	1,3	2,6	1,1
X <sub>mikro</sub>	20,3	9,6	12,3	12,2	25,9	17,5	24,5	19,8	29,6	20,1	25,6	27,0
<i>Spezifische Oberfläche in m<sup>2</sup>/g</i>												
S <sub>BET</sub>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2	5	58	181	245	240	163



**Tab. D.15:** Produktausbeuten und Zusammensetzung des Kokses in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Sägestholz, Fichte rindenfrei (SRH-FI) bei Schnellaufheizung

T <sub>max</sub> , Probe in °C	223	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
AHG in K/min	31	n.b.	38	45	45	50	44	39	52	67	76	77	82	89	103	105	101
Versuchsanzahl	1	1	2	1	1	1	2	1	3	1	2	8	2	2	2	3	2
<i>Ausbeuten in Ma.-% (w/f)</i>																	
A <sub>Koks</sub>	98,30	84,96	80,20	74,30	53,19	43,39	41,09	39,56	32,76	29,73	26,78	25,17	23,51	21,98	20,41	21,00	21,42
A <sub>Kond</sub> (+BF)	1,46	12,90	15,48	19,30	38,78	49,38	51,23	49,96	56,88	58,44	60,80	61,15	62,35	62,17	61,07	61,47	57,92
A <sub>T/O</sub> (+BF)	–	6,15	7,09	9,85	23,00	37,62	37,53	31,38	35,53	38,74	41,37	42,78	42,79	41,98	41,83	40,65	36,22
A <sub>ZW</sub>	–	6,75	8,40	9,46	15,78	11,76	13,70	18,58	21,34	19,70	19,43	18,37	19,56	20,19	19,24	20,83	21,70
A <sub>Gas</sub>	0,24	2,14	4,31	6,40	8,03	7,23	7,68	10,47	10,37	11,84	12,42	13,68	14,14	15,85	18,52	17,53	20,66
<i>Immediatanalyse Koks in Ma.-% (w/f)</i>																	
x <sub>A,neu</sub>	0,29	0,33	0,35	0,38	0,53	0,65	0,69	0,72	0,87	0,96	1,06	1,13	1,21	1,29	1,39	1,35	1,33
FB	85,02	80,05	77,57	74,88	61,49	56,34	51,16	46,12	35,35	32,49	26,29	25,52	19,56	14,87	10,90	8,22	6,96
C <sub>fix,neu</sub>	14,69	19,62	22,07	24,73	37,98	43,00	48,15	53,17	63,78	66,56	72,65	73,35	79,23	83,84	87,71	90,42	91,71
<i>Elementarzusammensetzung Koks in Ma.-% (w/f)</i>																	
x <sub>C</sub>	50,75	54,47	56,07	57,54	65,04	62,13	65,15	73,51	79,70	78,10	80,64	80,17	85,75	88,34	90,61	92,35	93,45
x <sub>H</sub>	5,95	5,13	5,78	5,68	5,29	4,89	4,79	4,95	4,31	4,25	3,75	3,53	3,33	2,95	2,58	2,30	1,86
x <sub>N</sub>	0,09	0,08	0,07	0,08	0,09	0,11	0,10	0,19	0,20	0,20	0,18	0,18	0,17	0,23	0,24	0,24	0,29
x <sub>St</sub>	0,21	0,12	0,02	0,03	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,01	0,00	0,12	0,11	0,10	0,20	0,14	0,10
x <sub>O</sub>	42,72	39,86	37,71	36,30	28,85	32,01	29,07	20,43	14,72	16,48	14,37	14,88	9,43	7,08	4,98	3,62	2,98
<i>Atomverhältnisse Koks</i>																	
O/C	0,632	0,549	0,505	0,474	0,333	0,387	0,335	0,209	0,139	0,158	0,134	0,139	0,083	0,060	0,041	0,029	0,024
H/C	1,398	1,123	1,229	1,176	0,969	0,938	0,876	0,802	0,645	0,648	0,554	0,525	0,463	0,398	0,339	0,296	0,237

**Tab. D.16:** Elementarzusammensetzung, O/C- und H/C-Atomverhältnis des Pyrolysegases und des Teer/Öl sowie Pyrolysegasdichte in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte rindenfrei (SRH-FI) bei Schnellaufheizung

T <sub>max,Probe</sub> in °C	223	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
<i>Elementarzusammensetzung Pyrolysegas in Ma.-% (w)</i>																	
x <sub>C</sub>	29,11	31,94	31,24	31,62	32,18	32,89	32,73	33,05	33,39	34,54	35,73	36,01	36,71	37,69	37,88	38,98	38,46
x <sub>H</sub>	0,00	0,09	0,07	0,09	0,17	0,29	0,26	0,28	0,69	0,96	1,50	1,68	1,92	2,60	2,75	3,70	3,72
x <sub>N</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
x <sub>St</sub>	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
x <sub>O</sub>	70,89	67,96	68,69	68,29	67,65	66,82	67,01	66,67	65,92	64,50	62,77	62,31	61,37	59,71	59,37	57,32	57,82
<i>Atomverhältnisse Gas</i>																	
O/C	1,828	1,597	1,651	1,621	1,578	1,525	1,537	1,514	1,482	1,402	1,319	1,299	1,255	1,189	1,176	1,104	1,129
H/C	0,000	0,033	0,028	0,034	0,065	0,103	0,096	0,101	0,245	0,330	0,499	0,556	0,623	0,820	0,865	1,132	1,153
<i>Pyrolysegasdichte in kg/m<sup>3</sup> i. N.</i>																	
ρ <sub>Gas</sub>	1,851	1,669	1,714	1,692	1,658	1,625	1,634	1,618	1,596	1,555	1,508	1,497	1,456	1,392	1,364	1,254	1,249
<i>Elementarzusammensetzung Teer/Öl in Ma.-% (w) – berechnet über C-Bilanz (BV3, s. Abschnitt 5.1.1, S. 89)</i>																	
x <sub>C</sub>	–	59,91	61,18	59,67	58,56	56,66	56,93	57,69	59,32	60,26	59,50	59,71	59,12	60,17	60,10	60,09	62,63
x <sub>H</sub>	–	16,17	7,51	8,44	6,60	7,05	6,90	6,52	6,31	6,54	6,64	6,87	6,71	6,65	6,99	6,52	6,95
x <sub>N</sub>	–	2,72	2,56	1,77	0,81	0,49	0,51	0,50	0,47	0,45	0,45	0,44	0,45	0,44	0,44	0,45	0,47
x <sub>St</sub>	–	0,04	1,27	0,88	0,02	0,05	0,06	0,08	0,12	0,27	0,26	0,18	0,19	0,20	0,16	0,19	0,24
x <sub>O</sub>	–	21,16	27,48	29,24	34,01	35,75	35,60	35,21	33,78	32,48	33,15	32,80	33,53	32,54	32,31	32,75	29,71
<i>Atomverhältnisse Teer/Öl</i>																	
O/C	–	0,265	0,337	0,368	0,436	0,474	0,469	0,458	0,427	0,405	0,418	0,412	0,426	0,406	0,404	0,409	0,356
H/C	–	3,215	1,463	1,686	1,343	1,483	1,445	1,347	1,266	1,293	1,331	1,371	1,352	1,318	1,386	1,293	1,322

**Tab. D.17:** Gaszusammensetzung und -speziesausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Sägestholz, Fichte rindenfrei (SRH-FI) mit Schnellaufheizung

T <sub>max</sub> Probe in °C	223	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
<i>Zusammensetzung des Pyrolysegases in Vol.-% (Summe 100 Vol.-%)</i>																	
H <sub>2</sub>	n.d.	1,20	0,60	0,66	1,00	0,91	0,90	0,87	1,69	0,97	1,14	1,62	2,22	4,76	6,61	11,99	13,63
CH <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0,34	0,48	0,91	1,80	1,64	1,77	4,38	6,76	10,28	10,98	12,33	14,97	14,53	16,56	15,77
CO	17,27	39,17	33,99	36,69	39,56	42,78	41,92	43,88	40,04	43,28	42,76	41,74	43,34	40,87	40,69	38,07	36,13
CO <sub>2</sub>	82,73	59,46	65,04	62,15	58,38	54,31	55,34	53,25	53,32	48,27	44,63	44,17	40,65	37,53	36,12	31,08	32,29
H <sub>2</sub> S	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,12	0,11	0,09	0,28	0,39	0,68	0,80	0,84	0,94	0,95	0,98	0,97
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	0,01	0,09	0,10	0,23	0,37	0,40	0,45	0,49	0,49	0,80	0,52
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n.d.	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,08	0,09	0,12	0,14	0,16	0,20	0,20	0,20	0,22
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	0,11	0,00	n.d.	n.d.	0,05	0,04	n.d.	0,10	n.d.	n.d.	0,14	0,00	0,21	0,39	0,30	0,43
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
<i>Ausbeute der Pyrolysegaskomponenten in l<sub>i</sub> N<sub>2</sub>/kg (w/f)</i>																	
H <sub>2</sub>	n.d.	0,15	0,15	0,25	0,49	0,41	0,42	0,56	1,08	0,74	0,94	1,50	2,15	5,53	9,00	16,79	22,80
CH <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0,09	0,18	0,44	0,80	0,78	1,15	2,86	5,15	8,47	9,97	11,96	17,03	19,73	23,15	26,25
CO	0,22	5,03	8,56	13,87	19,15	19,03	19,69	28,41	26,00	32,94	35,21	38,00	42,08	46,44	55,19	53,17	59,60
CO <sub>2</sub>	1,08	7,64	16,37	23,49	28,27	24,16	26,01	34,47	34,63	36,75	36,74	40,44	39,46	42,76	49,08	43,47	53,44
H <sub>2</sub> S	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,05	0,05	0,06	0,18	0,30	0,56	0,73	0,82	1,07	1,29	1,38	1,62
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,01	0,06	0,06	0,17	0,30	0,37	0,44	0,56	0,67	1,12	0,87
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,01
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n.d.	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,07	0,10	0,13	0,15	0,23	0,27	0,28	0,37
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	n.d.	0,01	0,00	n.d.	n.d.	0,02	0,02	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,14	0,00	0,26	0,53	0,42	0,72
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04
Gasausbeute	1,30	12,85	25,17	37,80	48,42	44,48	46,99	64,73	64,94	76,12	82,33	91,30	97,07	113,92	135,80	139,81	165,71

**Tab. D.18:** Brennwerte und Heizwerte der Pyrolyseprodukte, Energieverteilung und Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte rindenfrei (SRH-FI) bei Schnellaufheizung

T <sub>max</sub> , Probe in °C	223	293	308	316	330	341	352	380	402	419	468	508	553	600	652	703	749
<i>Brennwerte in kJ/kg (wf)</i>																	
H <sub>O</sub> , Koks	20.104	21.507	22.395	22.981	25.631	26.774	27.843	28.987	29.783	30.061	30.676	30.882	32.182	33.154	33.636	34.148	33.698
H <sub>O</sub> , Gas	1.179	3.132	2.640	2.904	3.358	3.913	3.787	4.009	4.618	5.583	6.845	7.205	7.915	9.276	9.619	11.520	11.272
H <sub>O</sub> , T/Ö	n.b.	27.103	29.435	27.559	27.514	24.578	24.629	25.573	26.629	29.285	26.546	26.666	26.740	26.903	26.182	26.630	27.290
<i>Heizwert in kJ/kg (wf)</i>																	
H <sub>U</sub> , Koks	18.805	20.388	21.134	21.742	24.477	25.707	26.798	27.909	28.842	29.134	29.859	30.112	31.455	32.510	33.073	33.648	33.293
H <sub>U</sub> , Gas	1.179	3.121	2.631	2.893	3.335	3.874	3.752	3.971	4.524	5.449	6.628	6.960	7.627	8.869	9.179	10.874	10.620
H <sub>U</sub> , T/Ö	n.b.	25.179	27.479	25.712	25.727	22.983	23.066	23.934	24.960	27.419	24.859	24.966	25.031	25.188	24.532	24.930	25.542
<i>Energieverteilung (Basis: HO) in %</i>																	
Koks	100,3	92,7	91,1	86,6	69,2	58,9	58,0	58,2	49,5	45,3	41,7	39,4	38,4	37,0	34,8	36,4	36,6
Gas	0,0	0,3	0,6	0,9	1,4	1,4	1,5	2,1	2,4	3,4	4,3	5,0	5,7	7,5	9,0	10,2	11,8
Teer/Öl	–	8,5	10,6	13,8	32,1	46,9	46,9	40,7	48,0	57,5	55,7	57,9	58,0	57,3	55,6	54,9	50,1
<i>Energieverteilung (Basis: HU) in %</i>																	
Koks	100,6	94,3	92,2	87,9	70,8	60,7	59,9	60,1	51,4	47,1	43,5	41,2	40,2	38,9	36,7	38,4	38,8
Gas	0,0	0,4	0,6	1,0	1,5	1,5	1,6	2,3	2,6	3,5	4,5	5,2	5,9	7,6	9,3	10,4	11,9
Teer/Öl	–	8,4	10,6	13,8	32,2	47,0	47,1	40,9	48,3	57,8	56,0	58,1	58,3	57,5	55,8	55,1	50,3
<i>Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in kJ/kg (wf)</i>																	
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>O</sub> )	–	461	657	495	908	1727	1603	657	508	1716	814	907	896	834	358	814	251
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>U</sub> )	–	561	634	495	829	1707	1584	592	409	1553	729	837	809	749	335	729	200
<i>Differenz der chemisch gebundenen Enthalpien in %</i>																	
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>O</sub> )	–	2,3	3,3	2,5	4,6	8,7	8,1	3,3	2,6	8,7	4,1	4,6	4,5	4,2	1,8	4,1	1,3
ΔH <sub>pyro</sub> (H <sub>U</sub> )	–	3,0	3,4	2,7	4,5	9,3	8,6	3,2	2,2	8,4	4,0	4,5	4,4	4,1	1,8	4,0	1,1

**Tab. D.19:** Dichte, Porenvolumen und spezifische Oberfläche des Kokes aus der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte rindenfrei (SRH-FI) bei verschiedenen Temperaturen

$T_{\max, \text{Probe}}$ in °C	508	652	703	749
AHG in K/min	69	104	108	101
Versuchsanzahl	1	1	1	2
<i>Dichte in kg/m<sup>3</sup></i>				
$\rho_{\text{roh}}$	893	779	843	903
$\rho_{\text{rein}}$	1450	1506	1749	1878
<i>Porosität in %</i>				
$\epsilon$	38,5	48,3	51,8	51,9
<i>Porenvolumen in mm<sup>3</sup>/g</i>				
$PV_{\text{ges}}$	431	620	615	576
$PV_{\text{makro}}$	228	270	285	224
$PV_{\text{meso}}$	32	47	39	17
$PV_{\text{mikro}}$	171	303	290	335
<i>Porenradienverteilung in %</i>				
$X_{\text{makro}}$	52,9	43,6	46,4	38,3
$X_{\text{meso}}$	7,5	7,6	6,4	2,7
$X_{\text{mikro}}$	39,6	48,8	47,2	59,1
<i>Spezifische Oberfläche in m<sup>2</sup>/g</i>				
$S_{\text{BET}}$	2	447	414	418

## D.6 Gebrauchsgleichungen zur Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten

**Tab. D.20:** Parameter der Regressionsgleichungen  $A_{\text{Koks}}=f(T_{\text{Pyro}})$  bei der Pyrolyse verschiedener Einsatzstoffe im Bereich zwischen 200 und 750 °C

Einsatzstoff	$A_{P,0}$ in Ma.-% (waf)	$\Delta A_P$	X	$T_{W,1}$ in °C	$T_{W,2}$ in °C	$k_1$ in 1/K	$k_2$ in 1/K	$R^2$	SFQ
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	21,06	84,01	0,389	322,9	325,4	5,33	64,57	0,998	27,00
WRH	24,51	75,49	0,811	319,5	487,4	29,30	80,07	0,997	13,43
SRH-BU	18,75	81,25	0,905	324,8	594,4	22,97	40,00	0,990	74,47
KU-P	20,45	79,55	0,920	328,8	591,4	40,00	43,47	0,988	89,57
RI	28,94	71,06	0,824	313,0	537,0	35,61	76,70	0,995	18,23
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	11,97	88,03	0,845	327,4	439,6	11,94	100,00	0,998	12,15
XYL	20,29	79,71	0,880	277,7	441,0	10,55	30,00	0,998	8,52
A-LIG	48,61	51,39	0,890	344,8	721,5	62,97	20,00	0,969	47,75
<i>Torf</i>									
TO-F*	36,69	63,61	0,899	365,4	602,4	45,49	40,00	0,996	9,67
TO-P	31,81	68,19	0,559	322,0	404,7	17,26	74,71	0,997	15,16
<i>Halmgutartige Biomasse</i>									
WS-P1	22,89	77,11	0,865	276,4	475,8	24,36	60,47	0,994	42,57
WS-P3*	21,98	78,02	0,895	351,6	560,0	36,54	45,06	0,999	8,85
WSgr-P	22,27	77,73	0,859	302,2	468,4	27,16	60,00	0,997	13,64
RS	21,32	78,68	0,569	325,6	370,2	7,49	73,77	0,997	18,59
LPH	20,55	79,45	0,760	296,7	443,5	8,32	88,97	0,998	9,96
MIS	20,22	79,78	0,853	293,8	525,9	27,85	72,91	0,998	19,79
TGP	21,64	78,36	0,640	288,3	379,3	15,00	41,04	0,992	44,50
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	21,55	78,45	0,953	325,3	653,7	51,74	40,00	0,992	58,95
<i>Silierte Anbaubiomassen</i>									
GS	24,14	75,86	0,738	267,3	398,3	30,90	64,96	0,998	9,41
RGPS	20,50	79,50	0,903	279,2	482,0	25,00	50,00	0,994	39,82
GRS	22,74	77,26	0,800	306,6	465,8	21,92	44,14	0,993	38,37
MS	20,71	79,19	0,628	299,9	344,9	8,73	83,90	0,997	24,82
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT**	24,10	75,90	0,812	300,0	543,2	26,91	20,00	0,996	20,73
GR1	29,95	70,05	0,768	362,4	580,9	32,06	39,31	0,998	2,75

\* Gültigkeitsbereich: 200–800 °C

\*\* Gültigkeitsbereich: 200–700 °C

**Tab. D.21:** Parameter der Regressionsgleichungen  $A_{\text{Gas}}=f(T_{\text{Pyro}})$  bei der Pyrolyse verschiedener Einsatzstoffe im Bereich zwischen 200 und 750 °C

Einsatzstoff	$A_{P,0}$ in Ma.-% (waf)	$\Delta A_P$	X	$T_{W,1}$ in °C	$T_{W,2}$ in °C	$k_1$ in 1/K	$k_2$ in 1/K	$R^2$	SFQ
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	0,00	20,72	0,522	318,1	589,4	-25,0	-65,0	0,979	10,36
WRH	0,00	26,00	0,710	364,1	717,2	-40,0	-35,0	0,933	21,92
SRH-BU	0,00	21,43	0,600	329,8	537,3	-25,0	-62,5	0,929	29,78
KU-P	0,00	21,03	0,560	325,5	524,8	-30,0	-40,0	0,975	12,04
RI	0,00	25,04	0,225	284,8	486,6	-26,0	-85,0	0,994	2,77
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	0,00	20,54	0,603	332,2	551,1	-17,5	-45,0	0,994	1,36
XYL	0,00	30,14	0,664	279,7	459,0	-12,5	-55,0	0,965	10,49
A-LIG	0,00	26,00	0,700	388,7	720,0	-47,5	-31,5	0,851	60,14
<i>Torf</i>									
TO-F*	0,00	28,00	0,550	349,4	670,9	-25,0	-50,0	0,992	2,50
TO-P	0,00	25,00	0,720	338,9	577,3	-27,5	-40,0	0,974	17,32
<i>Halmgutartige Biomasse</i>									
WS-P1	0,00	25,83	0,656	277,8	468,1	-20,0	-65,0	0,978	16,37
WS-P3*	0,00	25,06	0,699	357,7	596,7	-30,0	-55,0	0,997	1,99
WSgr-P	0,00	22,73	0,480	303,5	407,3	-20,0	-52,5	0,989	4,25
RS	0,00	26,50	0,579	332,1	458,3	-13,0	-60,0	0,996	3,04
LPH	0,00	24,18	0,580	302,5	486,6	-20,0	-60,0	0,991	3,80
MIS	0,00	25,24	0,645	296,2	598,7	-22,5	-52,5	0,972	18,88
TGP	0,00	22,96	0,559	294,9	478,1	-20,0	-50,0	0,982	6,45
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	0,00	20,70	0,760	322,8	619,7	-36,5	-40,0	0,978	8,97
<i>Silierte Anbaubiomassen</i>									
GS	0,00	21,59	0,641	292,0	504,6	-32,5	-47,5	0,995	1,29
RGPS	0,00	24,00	0,674	282,7	506,1	-30,0	-52,5	0,995	1,26
GRS	0,00	23,47	0,500	322,4	517,4	-20,0	-50,0	0,963	14,34
MS	0,00	22,29	0,651	304,3	541,1	-20,0	-60,0	0,992	5,13
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT**	0,00	25,53	0,604	312,5	56,8	-15,00	-22,50	0,994	3,59
GR1	0,00	26,00	0,573	371,2	631,9	-30,00	-40,00	0,996	0,41

\* Gültigkeitsbereich: 200–800 °C

\*\* Gültigkeitsbereich: 200–700 °C

**Tab. D.22:** Parameter der Regressionsgleichungen  $A_{Kond}=f(T_{Pyro})$  bei der Pyrolyse verschiedener Einsatzstoffe im Bereich zwischen 200 und 750 °C

Einsatzstoff	$A_{P,0}$ in Ma.-% (waf)	$\Delta A_P$	X	$T_{W,1}$ in °C	$T_{W,2}$ in °C	$k_1$ in 1/K	$k_2$ in 1/K	$R^2$	SFQ
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	0,00	61,42	0,790	320,7	358,0	-15,5	-55,0	0,977	141,27
WRH	0,00	52,51	0,700	308,2	350,0	-27,5	-30,0	0,991	16,62
SRH-BU	0,00	60,09	0,684	323,6	330,0	-15,0	-40,0	0,982	65,40
KU-P	0,00	58,11	0,337	242,9	350,3	-35,0	-20,0	0,996	12,74
RI	0,00	46,76	0,196	261,2	323,3	-17,5	-32,5	0,996	6,10
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	0,00	67,58	0,013	184,1	326,0	-45,0	-15,0	0,990	26,72
XYL <sup>1</sup>	0,00	50,47	-	277,4	-	-10,9	-	1,000	1,38
A-LIG	0,00	26,38	0,500	268,7	363,6	-35,0	-42,5	0,968	14,47
<i>Torf</i>									
TO-F*	0,00	40,50	0,166	235,4	396,0	-30,5	-35,0	0,970	23,99
TO-P	0,00	43,36	0,852	315,7	449,3	-25,0	-25,0	0,982	35,97
<i>Halmgutartige Biomasse</i>									
WS-P1	0,00	50,78	0,841	277,2	284,2	-22,5	-65,0	0,984	47,25
WS-P3*	0,00	53,75	0,792	345,1	400,0	-30,0	-70,0	0,995	14,14
WSgr-P	0,00	54,33	0,878	294,6	390,3	-25,0	-45,0	0,996	7,49
RS	0,00	50,80	0,097	213,4	328,8	-47,5	-17,5	0,972	75,30
LPH	0,00	54,29	0,910	291,2	390,5	-15,5	-50,0	0,988	28,61
MIS	0,00	55,32	0,151	270,0	303,2	-13,0	-40,0	0,985	59,89
TGP	0,00	55,47	0,732	290,9	346,7	-10,5	-40,0	0,995	11,65
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	0,00	57,50	0,458	261,3	376,5	-30,0	-37,5	0,987	44,89
<i>Silierte Anbaubiomassen</i>									
GS	0,00	54,03	0,603	247,7	321,9	-25,0	-40,0	0,995	7,71
RGPS	0,00	56,61	0,850	277,8	320,0	-20,0	-65,0	0,986	24,11
GRS	0,00	55,00	0,477	294,9	334,3	-10,5	-36,0	0,989	24,70
MS	0,00	57,58	0,735	298,8	310,0	-10,5	-70,0	0,994	28,46
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT**	0,00	50,87	0,801	285,9	462,3	-22,50	-40,00	0,992	21,39
GR1	0,00	45,00	0,677	336,3	473,7	-22,50	-40,00	0,976	8,79

\* Gültigkeitsbereich: 200–800 °C

\*\* Gültigkeitsbereich: 200–700 °C

<sup>1</sup> Anpassung aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten mit einfacher Boltzmannfunktion

$$A_{Kond} = \Delta A_{P,i} + \Delta A_{P,i} / \left( 1 + e^{\frac{T - T_{W,1}}{-k_1}} \right)$$



**Tab. D.23:** Parameter der Regressionsgleichungen  $A_{T/\ddot{O}}=f(T_{\text{Pyro}})$  bei der Pyrolyse verschiedener Einsatzstoffe im Bereich zwischen 200 und 750 °C

Einsatzstoff	$A_{P,0}$ in Ma.-%	$\Delta A_P$ (waf)	X	$T_{W,1}$ in °C	$T_{W,2}$ in °C	$k_1$ in 1/K	$k_2$ in 1/K	$R^2$	SFQ
<i>Holzartige Biomasse</i>									
SRH-FI	0,00	43,00	0,700	323,7	366,6	-10,5	-62,5	0,925	184,45
WRH	0,00	33,23	0,350	292,7	341,6	-30,0	-20,0	0,990	8,56
SRH-BU	0,00	39,80	0,402	310,0	340,0	-10,5	-22,5	0,956	73,18
KU-P	0,00	39,70	0,382	350,0	320,0	-20,0	-50,0	0,987	19,05
RI	0,00	29,00	0,500	292,9	365,3	-20,0	-27,5	0,975	9,90
<i>Biopolymere</i>									
FSZ	0,00	47,37	0,900	329,3	350,0	-17,5	-40,0	0,972	36,57
XYL <sup>1</sup>	0,0	28,13	-	306,9	-	-20,5	-	0,985	8,56
A-LIG	0,00	15,61	0,791	331,4	706,1	-15,5	-45,0	0,841	15,15
<i>Torf</i>									
TO-F*	0,00	31,07	0,300	309,6	396,8	-45,0	-25,0	0,966	4,58
TO-P	0,00	26,18	0,508	321,5	398,5	-10,5	-30,0	0,969	21,00
<i>Halmgutartige Biomasse</i>									
WS-P1	0,00	30,00	0,855	282,4	400,0	-20,0	-67,5	0,943	40,99
WS-P3*	0,0	32,31	0,370	360,1	366,2	-20,5	-60,0	0,996	4,81
WSgr-P	0,00	33,17	0,482	293,1	337,4	-15,5	-45,0	0,988	6,61
RS	0,00	32,00	0,650	321,7	369,1	-10,5	-52,5	0,971	15,86
LPH	0,00	32,00	0,857	292,7	340,0	-15,5	-52,5	0,956	11,16
MIS	0,00	33,30	0,223	238,9	315,6	-25,0	-25,0	0,987	15,92
TGP	0,00	33,00	0,622	291,4	334,3	-15,5	-50,0	0,906	23,83
<i>Ölpflanzen</i>									
DK	0,00	40,00	0,606	250,0	421,7	-25,0	-35,0	0,909	65,87
<i>Silierte Anbaubiomassen</i>									
GS	0,00	34,00	0,598	257,0	352,5	-15,0	-32,5	0,973	18,61
RGPS	0,00	40,00	0,800	284,9	320,0	-22,5	-70,0	0,976	20,24
GRS	0,00	36,00	0,434	295,6	350,9	-10,5	-37,5	0,880	77,15
MS	0,00	34,00	0,730	300,1	370,0	-10,5	-70,0	0,985	18,60
<i>Verarbeitungsrückstände</i>									
AT**	0,00	28,36	0,710	324,4	544,5	-20,00	-22,50	0,966	9,36
GR1	0,00	30,10	0,548	335,4	480,6	-20,50	-40,00	0,988	2,12

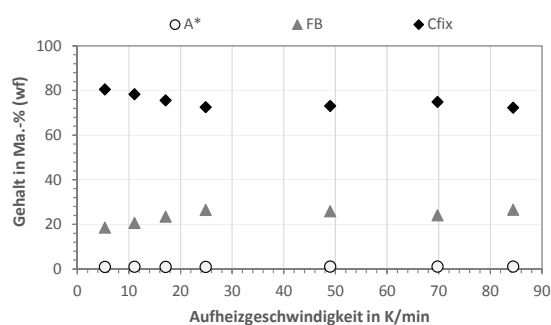
\* Gültigkeitsbereich: 200–800 °C

\*\* Gültigkeitsbereich: 200–700 °C

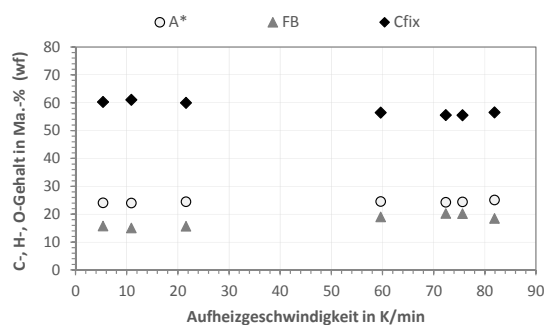
<sup>1</sup> Anpassung aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten mit einfacher Boltzmannfunktion

$$A_{T/\ddot{O}} = \Delta A_{P,i} + \Delta A_{P,i} / \left( 1 + e^{\frac{T - T_{W,1}}{-k_1}} \right)$$

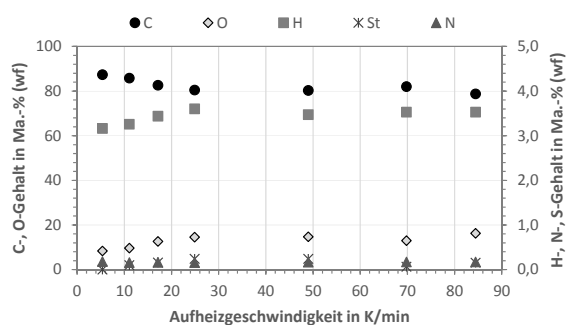
## D.7 Einfluss der Aufheizrate und der Verweilzeit



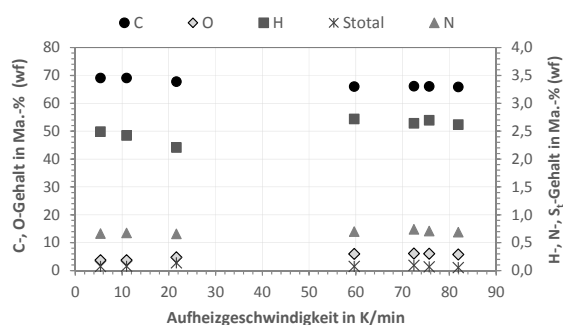
a) SRH-FI – Immediatanalyse



b) WS-P1 – Elementaranalyse

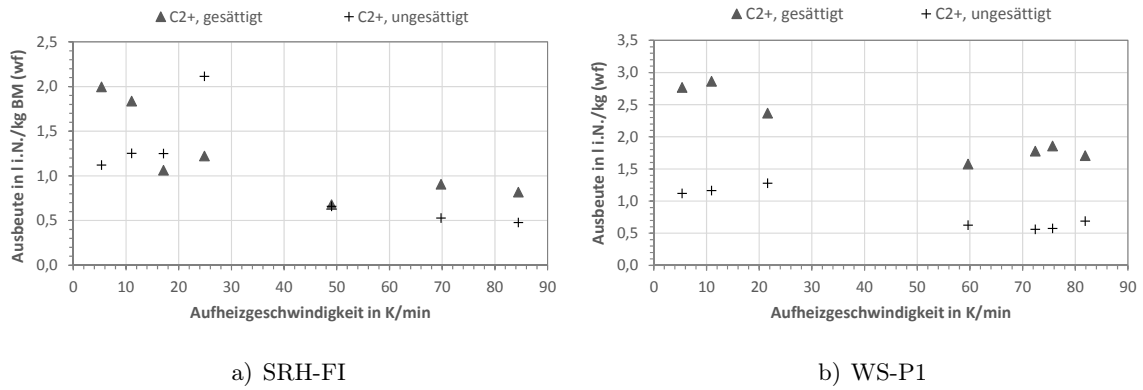


c) SRH-FI – Immediatanalyse

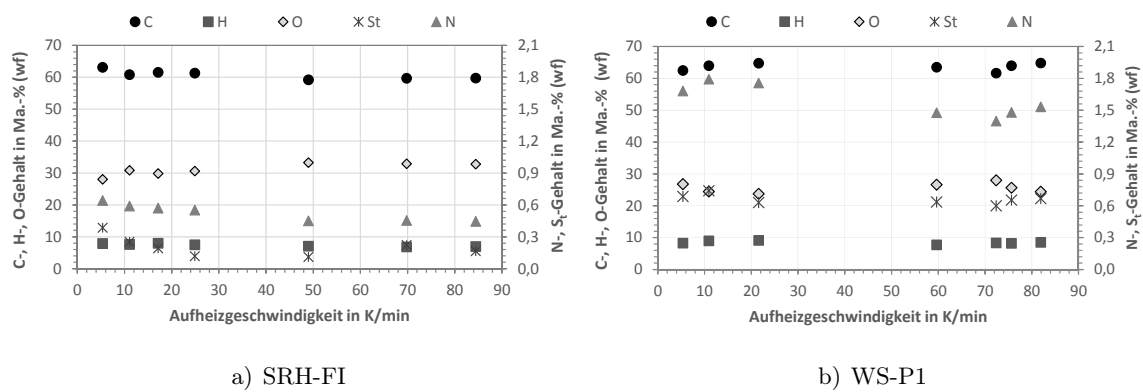


d) WS-P1 – Elementaranalyse

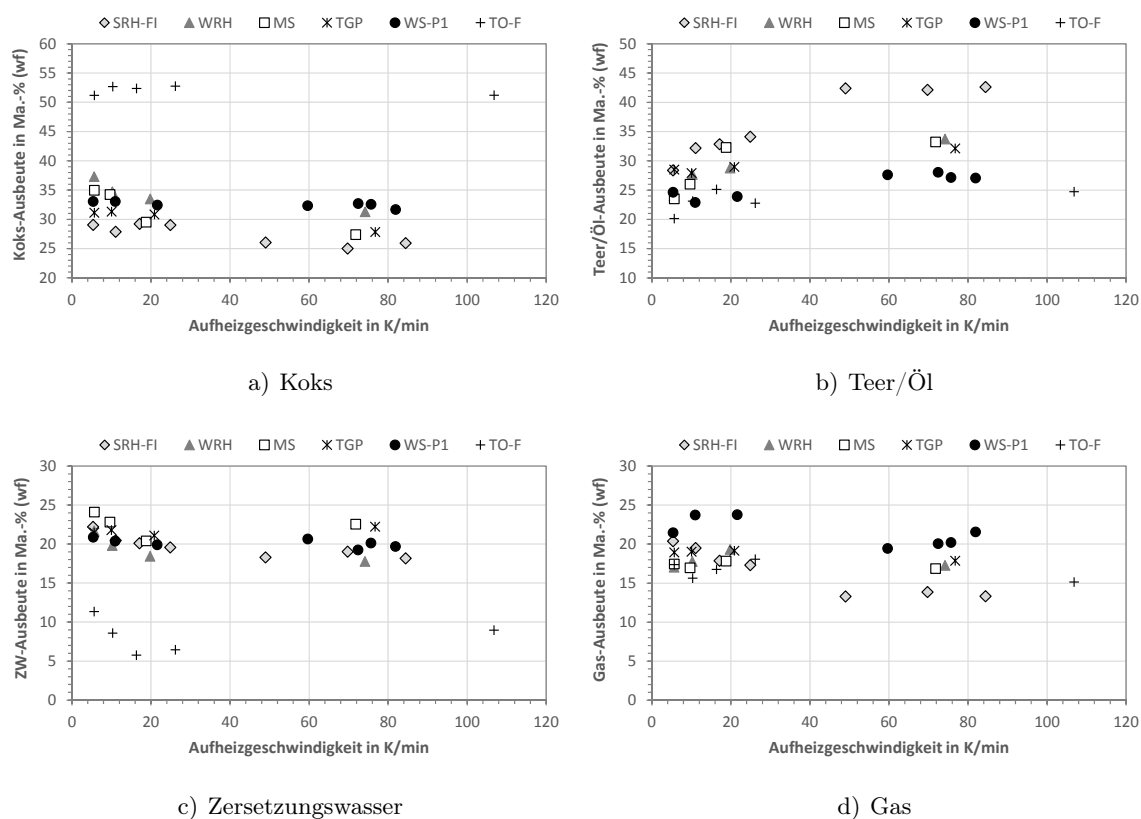
**Abb. D.8:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf Immediat- und Elementaranalyse der Kokse bei der Pyrolyse von Sägereestholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C



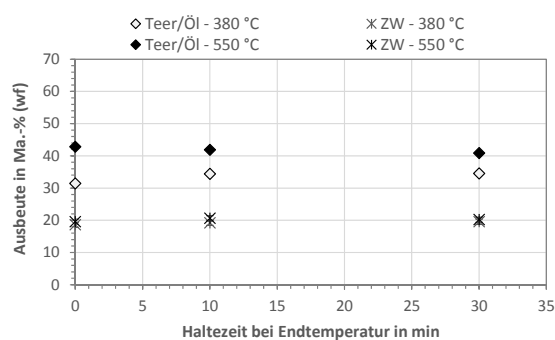
**Abb. D.9:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Ausbeute an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen im Gas bei der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C



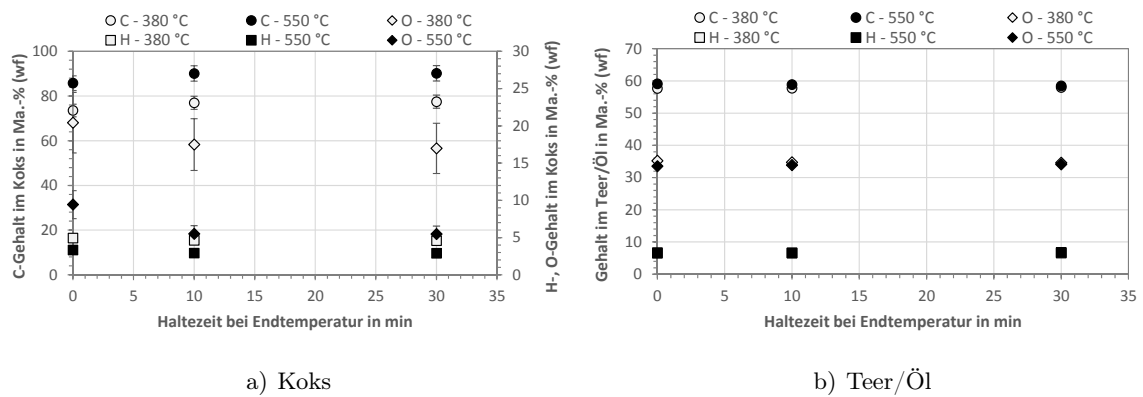
**Abb. D.10:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Teer/Öl-Elementaranalyse bei der Pyrolyse von Sägereistholz, Fichte (SRH-FI) und Weizenstroh (WS-P1) bei 500 °C



**Abb. D.11:** Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten bei der Pyrolyse verschiedener Einsatzstoffe bei 500 °C bzw. 600 °C (TO-F)



**Abb. D.12:** Einfluss der Feststoffverweilzeit auf die Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) bei 380 und 550 °C



**Abb. D.13:** Einfluss der Feststoffverweilzeit auf die Elementaranalyse von Koks und Teer/Öl bei der Pyrolyse von Sägerestholz, Fichte (SRH-FI) bei 380 und 550 °C

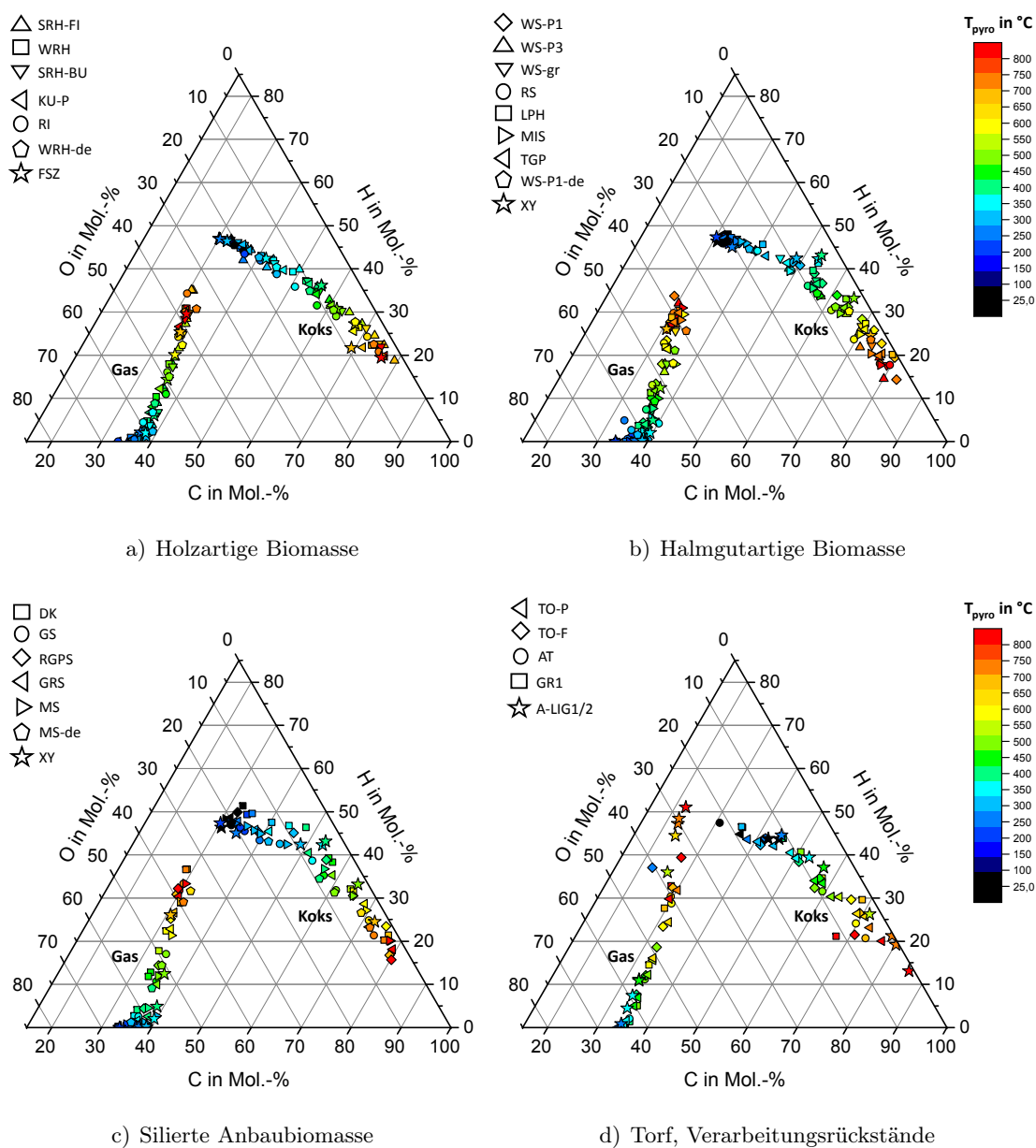
## D.8 Einfluss rohstofflicher Parameter

**Tab. D.24:** Produktausbeuten bei der Pyrolyse der Biopolymere in Abhängigkeit von der Temperatur

T <sub>R,i</sub> in °C	AHG in K/min	Ausbeute in Ma.-% (waf)				
		Koks	Kond	Teer/Öl	ZW	Gas
<i>Fichtesulfitzellstoff</i>						
271	30	95,14	4,19	2,60	1,58	0,67
313	42	79,25	18,16	10,51	7,65	2,59
342	43	38,32	53,29	33,66	19,64	8,39
416	53	19,41	68,03	47,55	20,48	12,57
514	75	16,38	68,56	45,70	22,86	15,06
605	107	16,39	65,23	44,30	20,93	18,38
702	141	12,44	66,67	49,67	17,00	20,89
753	134	11,97	68,06	47,96	20,10	19,97
<b>Xylan</b>						
212	44	99,76	0,20	n.b.	n.b.	0,04
265	46	83,92	12,01	3,14	8,87	4,07
298	75	38,45	43,85	19,14	24,71	17,70
374	53	26,70	50,68	27,94	22,75	22,61
403	92	29,36	50,40	25,37	25,04	20,23
486	85	21,12	51,19	28,73	22,46	27,69
700	163	20,29	49,58	29,24	20,34	30,14
<b>Alkali-Lignin1</b>						
329	88	79,27	13,36	9,07	4,28	7,38
421	95	64,40	24,37	15,15	9,22	11,23
525	118	57,04	24,29	13,70	10,59	18,67
626	149	56,99	25,96	13,14	12,82	17,04
741	88	51,44	24,44	14,80	9,65	24,12
<b>Alkali-Lignin2</b>						
237	65	93,90	5,05	n.b.	n.b.	1,05
354	76	75,14	18,08	14,03	4,06	6,78
426	110	69,01	22,70	16,68	6,02	8,29
707	141	54,88	27,05	18,36	8,69	18,06

**Tab. D.25:** Wertebereiche der normierten Teer/Öl-Elementarzusammensetzung für Pyrolysetemperaturen zwischen 250 und 800 °C für die Biomassegruppen und die Biopolymere

<i>Angaben in Mol.-%</i>	C	H	O
Holzartige Biomasse	22–54	27–72	6–19
Halmgutartige Biomasse/Ernterückstände	31–57	18–58	8–28
Ölpflanze	16–37	60–65	4–20
Silierte Anbaubiomasse	28–42(66)	(8)40–66	8–18(28)
Torf, Verarbeitungsrückstände	31–58	28–62	6–18
Cellulose (FSZ)	34–45	38–50	13–19
Hemicellulose (XY)	33–46	38–55	11–17
Lignin (A-LIG)	25–38	60–72	0–8



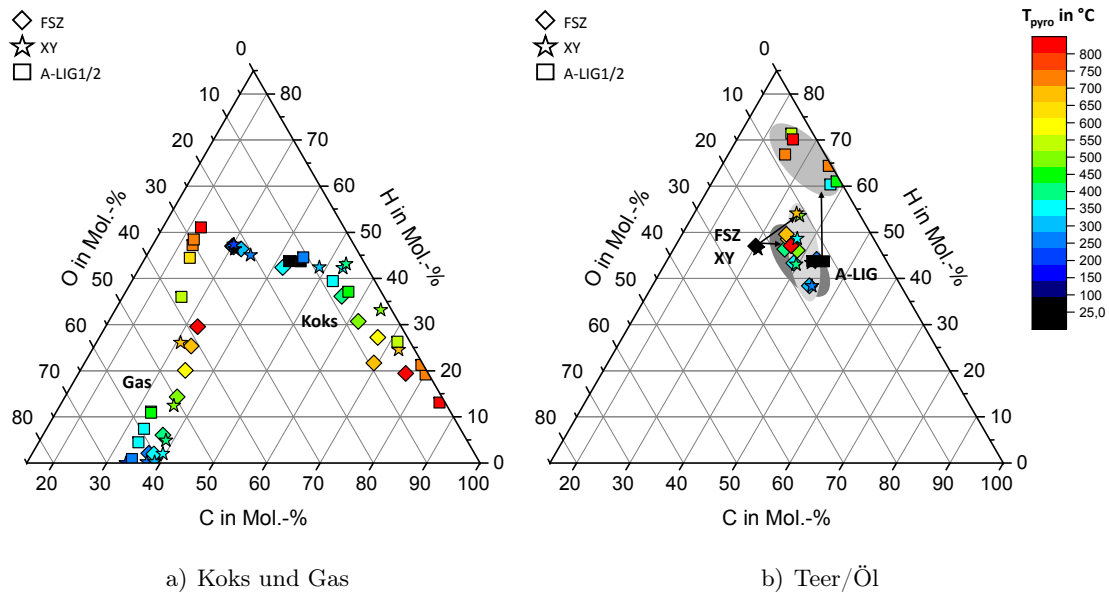
**Abb. D.14:** Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung (C, H, O) von Koks und Gas in Abhängigkeit von der Temperatur nach Biomassegruppe



**Tab. D.26:** Chemische Verbindungen in Biomassepyrolyseölen nach Substanzklassen und deren molare Zusammensetzung

Index	Trivialname	Summenformel	C	H	O	IUPAC-Name
in Mol.-%						
<i>Anhydrozucker</i>						
1	Levoglucosan	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	28,6	47,6	23,8	(1R,2S,3S,4R,5R)-6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octane-2,3,4-triol
<i>Carbonsäuren</i>						
2	Ameisensäure	C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20,0	40,0	40,0	Methansäure
3	Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	25,0	50,0	25,0	Ethansäure
4	Isobuttersäure	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	36,4	54,5	9,1	2-Methylpropansäure
5	Ölsäure	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	33,3	63,0	3,7	(9Z)-Octadec-9-ensäure
6	α-Linolensäure	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	36,0	60,0	4,0	(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure
7	Abietinsäure	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	38,5	57,7	3,8	(1R,4aR,4bR,10aR)-1,4a-dimethyl-7-propan-2-yl-2,3,4,4b,5,6,10,10a-octahydrophenanthren-1-carbonsäure
8	Acrylsäure	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	33,3	44,4	22,2	Prop-2-ensäure
<i>Aldehyde</i>						
3	Hydroxyacetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	25,0	50,0	25,0	Glycolaldehyd
9	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	45,5	36,4	18,2	Furan-2-carbaldehyde
10	5-Methylfurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	42,9	42,9	14,3	5-Methylfuran-2-carbaldehyde
11	5-Hydroxymethylfurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	40,0	40,0	20,0	5-(Hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyde
12	Coniferylaldehyd	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	43,5	43,5	13,0	(2E)-3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)acrylaldehyd
13	Syringylaldehyd	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	39,1	43,5	17,4	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd
14	4-Hydroxybenzaldehyd	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>1</sub>	50,0	42,9	7,1	p-Hydroxybenzaldehyd
15	5-Formylfurfural	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,5	18,2	27,3	Furan-2,5-dicarbaldehyd
<i>Ketone</i>						
16	Methylglyoxal	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	33,3	44,4	22,2	2-Oxopropanal
17	5H-Furan-2-on	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	36,4	36,4	27,3	5-Hydroxy-2(5H)-furanone
18	Acetosyringon	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	38,5	46,2	15,4	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon
19	Butan-2,3-dion	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	33,3	50,0	16,7	Butan-2,3-dion
19	γ-Butyrolacton	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	33,3	50,0	16,7	1-Oxa-cyclopentan-2-on
20	Hydroxypropanon	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>1</sub>	30,0	60,0	10,0	1-Hydroxypropanon
<i>Alkohole</i>						
21	Methanol	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	16,7	66,7	16,7	Methanol
22	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>1</sub>	22,2	66,7	11,1	Ethanol
18	Furfurylalkohol <sup>a</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	38,5	46,2	15,4	Furyl-2-carbinol
23	Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	21,4	57,1	21,4	Propan-1,2,3-triol
<i>Phenole</i>						
24	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	46,2	46,2	7,7	Hydroxybenzol
25	4-Vinyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	47,1	47,1	5,9	4-Ethenylphenol
26	Guaiacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	41,2	47,1	11,8	2-Methoxyphenol
27	4-Vinyl-Guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	42,9	47,6	9,5	4-Ethenyl-2-methoxyphenol
28	Syringol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	38,1	47,6	14,3	2,6-Dimethoxyphenol
29	Isoeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	41,7	50,0	8,3	2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol

<sup>a</sup> 2-Furanmethanol

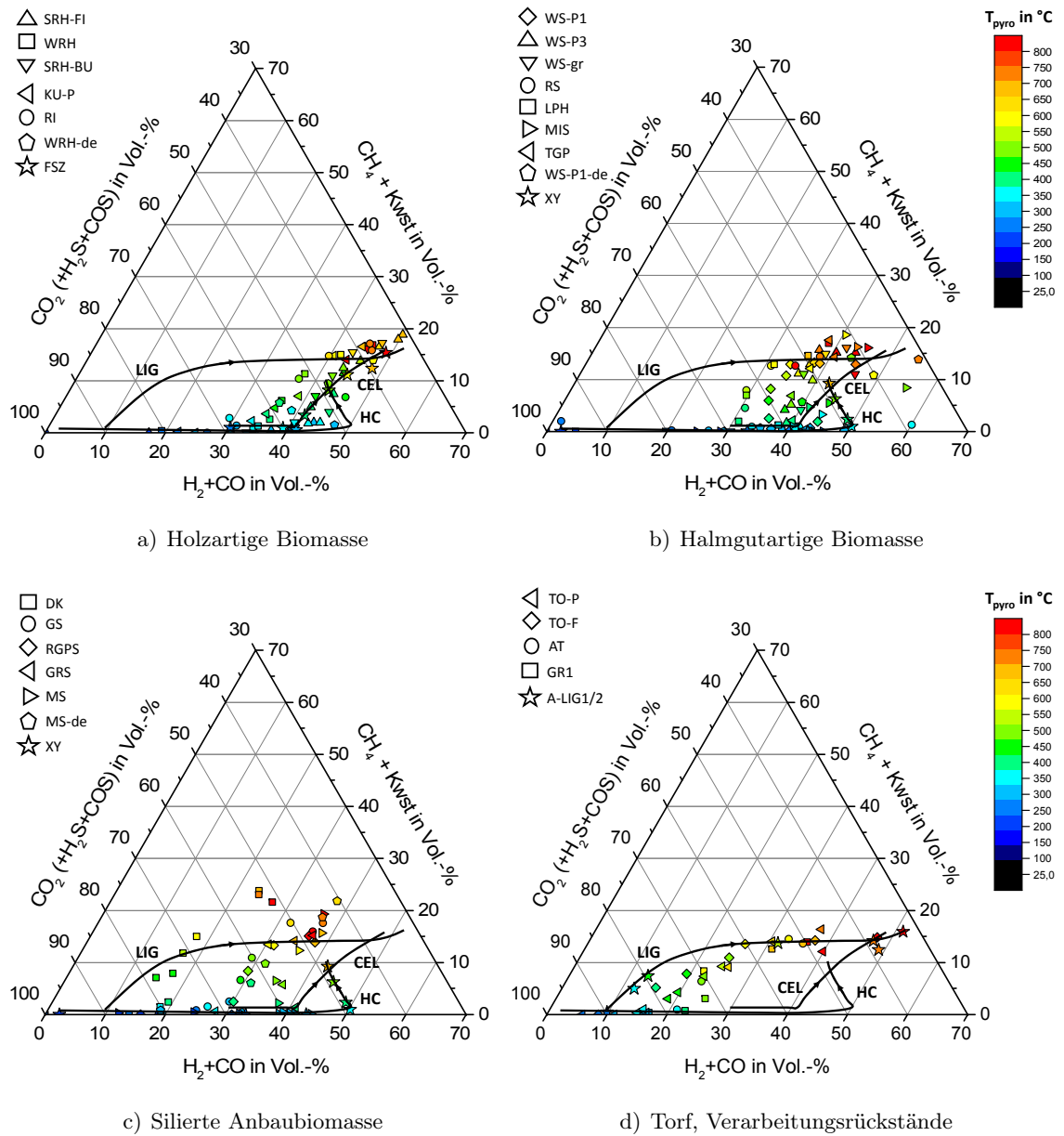


**Abb. D.15:** Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung (C, H, O) der Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur für die Biopolymere

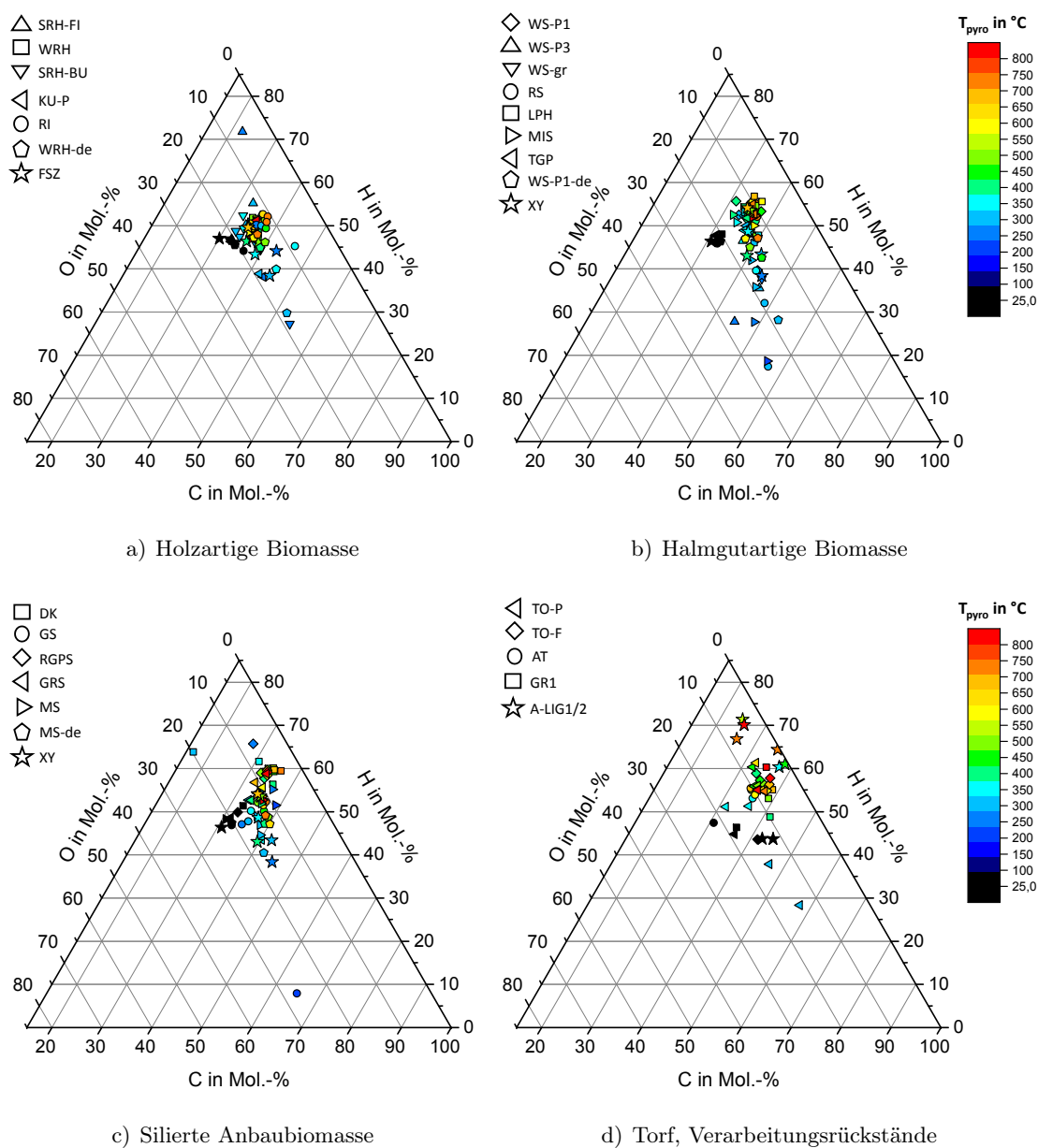
**Tab. D.27:** Sekundäre Pflanzenstoffe, Gerbstoffe sowie weitere chemische Verbindungen und deren molare Zusammensetzung

Index	Trivialname	Summenformel	C in Mol.-%	H in Mol.-%	O in Mol.-%	IUPAC-Name
<i>Tannine (Polyhydroxyphenole)</i>						
30	Corilagin	$C_{27}H_{21}O_{18}$	40,9	31,8	27,3	(1S,19R,21S,22R,23R)-6,7,8,11,12,13,22,23-Octahydroxy-3,16-dioxo-2,17,20-trioxatetracyclo[17.3.1.04,9.010,15]tricos-4,6,8,10,12,14-hexaen-21-yl 3,4,5-trihydroxybenzoat
31	L-(–)-Catechin	$C_{15}H_{14}O_6$	42,9	40,0	17,1	(2S,3R)-2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3,5,7-chromanetriol
32	Pedunculagin	$C_{34}H_{24}O_{22}$	42,5	30,0	27,5	(10aR,12aR,25aR,25bS)-2,3,4,5,6,7,11,17,18,19,20,21,22-Tridecahydroxy-10a,11,12a,13,25a,25b-hexahydrodibenzo[g,i]dibenzo[6',7':8',9'] [1,4]dioxecino[2',3':4,5]pyrano[3,2-b][1,5]dioxacycloundecin-9,15,2 4,27-tetron
<i>Flavonoide</i>						
33	Flavan	$C_{15}H_{13}O_1$	51,7	44,8	3,4	3,4-Dihydro-2-phenyl-2H-1-benzopyran
34	Quercetin	$C_{15}H_{10}O_7$	46,9	31,3	21,9	2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4H-1-benzopyran-4-on
35	Flavanone <sup>a</sup>	$C_{15}H_9O_4$	53,6	32,1	14,3	

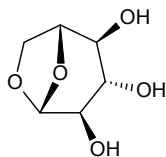
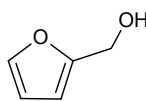
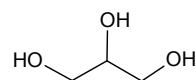
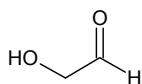
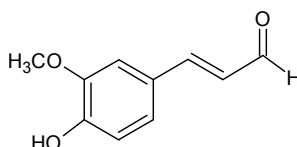
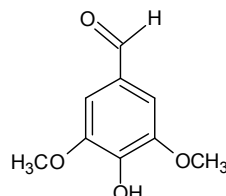
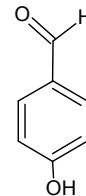
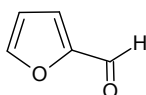
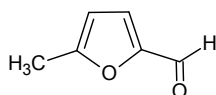
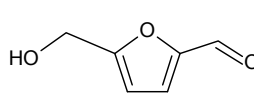
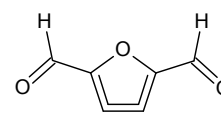
<sup>a</sup> Stoffgruppe innerhalb der Flavonoide, angegeben ist die chemische Grundformel



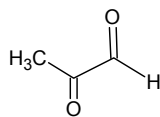
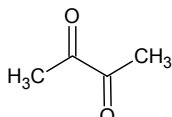
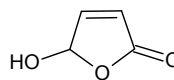
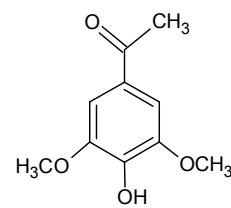
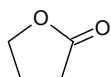
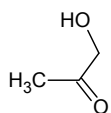
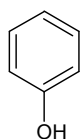
**Abb. D.16:** Dreiecksdiagramme für die Pyrolysegaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur nach Biomassegruppe



**Abb. D.17:** Dreiecksdiagramme für die Elementarzusammensetzung (C, H, O) des Teer/Öl in Abhängigkeit von der Temperatur nach Biomassegruppe

**Anhydrozucker**Levoglucosan**Alkohole**FurfurylalkoholGlycerin**Aldehyde**Hydroxyacetaldehyd (HAA)ConiferylaldehydSyringylaldehyd4-Hydroxybenzaldehyd (4-HBA)Furfural5-Methylfurfural5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

Formylfurfural

**Ketone**MethylglyoxalButan-2,3-dion5H-Furan-2-onAcetosyringonγ-ButyrolactonHydroxypropanon**Phenole**

Phenol

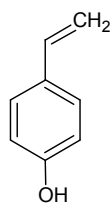
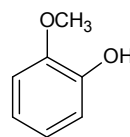
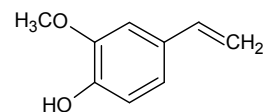
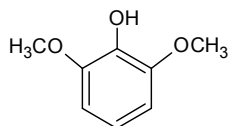
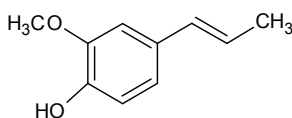
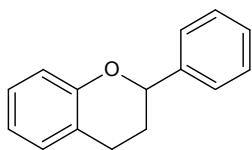
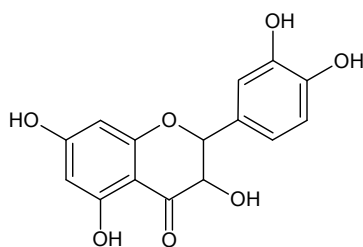
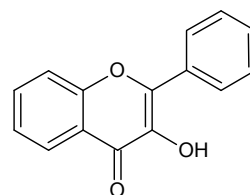
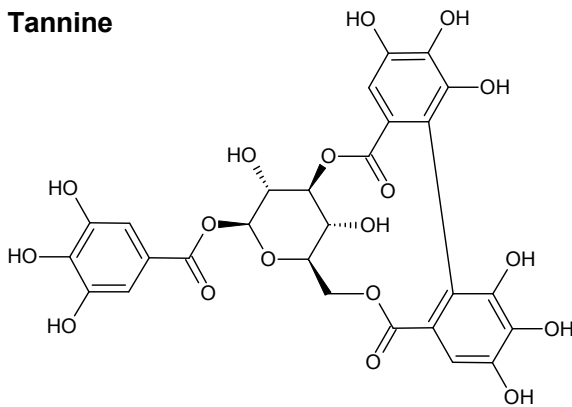
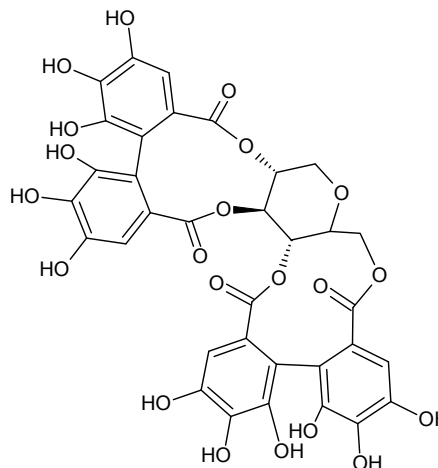
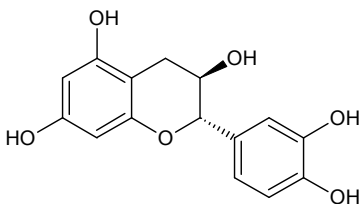
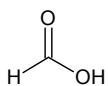
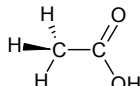
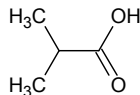
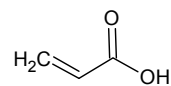
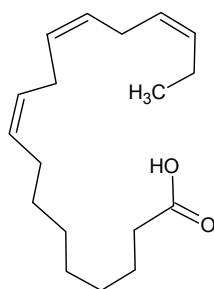
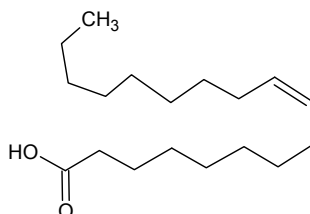
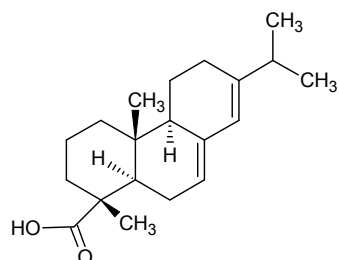
4-VinylphenolGuaiacol4-VinylguaiacolSyringolIsoeugenol

Abb. D.18: Strukturformeln von Teer/Öl-Bestandteilen aus der Pyrolyse von Biomasse nach Stoffklassen. *unterstrichene Komponenten...typische bzw. häufig vorkommende Verbindungen*

**Flavonoide***Flavan**Quercetin**Flavanone (Grundstruktur)***Tannine***Corilagin (ein Gallotannin)**Penduculagin (ein Ellagtannin)**L-(-)-Catechin***Carbonsäuren***Ameisensäure**Essigsäure**Isobuttersäure**Acrylsäure**α-Linolensäure**Ölsäure**Abietinsäure (eine Harzsäure)*

**Abb. D.19:** Strukturformeln von ausgewählten sekundären Pflanzenstoffen (Flavonoide, Tannine) und Carbonsäuren nach Stoffklassen. *unterstrichene Komponenten...häufig in Tee- ren/Ölen der Biomassepyrolyse vorkommende Verbindungen*

## E Ergebnisse zur Korrelation des Pyrolyseverhaltens

### E.1 Summenstatistiken der Parameter

**Tab. E.1:** Summenstatistiken der für die Korrelation berücksichtigten rohstofflichen Parameter

	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte Schiefe	Wölbung	NV <sup>b</sup>
<b>Brennstofftechnische Parameter</b>										
<i>Angaben in Ma.-% (waf)</i>										
A	26	7,1	7,2	0,3	30,8	30,5	101,5	4,2	4,6	nein
FB	26	79,9	6,3	58,4	92,3	33,9	7,9	-3,1	4,8	nein
O/C	26	0,6	0,1	0,3	0,8	0,5	17,1	-3,1	2,8	nein
H/C	26	1,415	0,145	1,033	1,574	0,541	10,3	-2,9	1,8	nein
N	26	1,11	1,16	0,04	4,95	4,91	10,5	4,0	4,3	nein
H <sub>U</sub>	26	19079	1998	16695	26762	10067	10,5	5,3	8,9	nein
<i>Angaben in mg/kg (waf)</i>										
x <sub>kat</sub>	26	21531	26798	510	121631	121121	124,5	5,2	7,8	nein
x(Na+K)	26	14664	24796	34	120965	120931	169,1	7,2	14,6	nein
x(Mg+Ca)	26	5620	6478	358	32660	32302	115,3	6,7	13,0	nein
x <sub>kat</sub> /x(Si+Al)	26	17	42	0	207	207	243,1	8,6	19,7	nein
x <sub>Fe</sub>	26	1257	2689	28	10685	10657	214,0	6,0	8,1	nein
x <sub>K</sub>	26	8745	9296	22	30643	30621	106,3	1,9	-0,5	ja
<b>Physikalisch Merkmale</b>										
$\rho_{roh}$ in kg/m <sup>3</sup>	20	323	148	113	707	594	45,8	1,8	1,2	ja
$\rho_{rein}$ in kg/m <sup>3</sup>	24	983	237	567	1451	884	24,1	-0,2	-0,6	ja
$\epsilon$ in %	24	1514	75	1423	1730	307	4,9	3,2	2,3	nein
PV <sub>ges</sub> in mm <sup>3</sup> /g	24	35,0	15,6	8,4	66,0	57,6	44,7	0,6	-0,7	ja
PV <sub>makro</sub> in mm <sup>3</sup> /g	24	422	301	63	1121	1058	71,3	2,1	0,3	nein
PV <sub>mikro</sub> in mm <sup>3</sup> /g	24	326	230	26	868	842	70,6	1,9	0,2	ja
X <sub>makro</sub> in %	24	88	79	14	335	321	89,8	3,4	2,8	nein
X <sub>mikro</sub> in %	24	75,6	9,7	41,2	85,9	44,7	12,8	-4,5	6,3	nein
$\rho_{sch}$ in kg/m <sup>3</sup>	24	20,7	8,1	12,4	46,0	33,6	39,1	3,2	2,9	nein
x <sub>10</sub> in mm	23	0,39	0,32	0,13	1,28	1,15	83,35	4,2	3,4	nein
x <sub>50</sub> in mm	23	1,02	0,40	0,28	2,29	2,01	39,22	2,9	4,0	nein
x <sub>90</sub> in mm	23	2,34	1,01	1,11	4,71	3,60	43,00	2,6	0,9	nein
$\psi_m$ in mm	23	0,51	0,10	0,23	0,70	0,47	19,66	-0,9	1,8	ja
<b>Chemisch-strukturelle Merkmale</b> ( <i>Angaben in Ma.-% waf</i> )										
Extr	22	4,8	3,0	0,5	13,1	12,6	62,7	1,85	1,10	ja
suLIG	22	23,8	12,5	4,0	57,6	53,6	52,4	2,24	1,77	ja
Holo-C	22	58,7	18,8	16,5	97,8	81,3	32,0	-0,47	0,02	ja
HC	22	30,7	17,7	2,5	83,9	81,4	57,6	2,12	2,53	ja
Rest1	22	13,2	14,7	0,0	52,1	52,1	111,3	2,25	0,82	ja
$\alpha$ -C	22	28,0	6,2	13,9	35,6	21,7	22,1	-1,73	0,54	ja
Holo-C**	22	71,3	13,3	36,3	95,5	59,2	18,7	-1,93	1,60	ja
HC**	22	40,6	15,1	11,6	75,6	64,0	37,2	0,63	0,21	ja
HC-Zucker	22	18,2	6,0	4,5	29,0	24,5	33,1	-1,02	0,14	ja
Glu	22	33,8	16,0	5,3	76,8	71,5	47,3	0,99	1,42	ja
Xyl	22	11,9	6,3	1,2	22,7	21,5	52,9	-0,31	-0,89	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen



**Tab. E.2:** Summenstatistiken für die Produktausbeuten (Koks, Gas, Kond, Teer/Öl, ZW)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Angaben in Ma.-% (waf)</i>											
A <sub>Koks</sub>	300	23	72,5	15,2	37,3	93,3	56,0	21,0	-1,2	-0,4	ja
	400	26	36,7	10,6	19,4	66,8	47,4	28,9	3,1	2,3	ja
	500	26	29,2	8,5	16,4	54,9	38,5	29,1	3,5	2,9	nein
	600	24	25,0	5,4	16,4	39,6	23,2	21,4	2,8	1,8	nein
	700	26	24,4	7,5	12,4	51,6	39,2	30,6	4,5	6,8	nein
A <sub>Kond</sub>	300	23	22,3	11,3	5,3	44,8	39,6	51,0	0,6	-1,0	ja
	400	26	49,6	10,4	24,4	68,0	43,7	20,9	-2,0	1,2	ja
	500	26	53,4	9,0	25,5	68,6	43,1	16,8	-2,8	2,8	nein
	600	24	54,8	6,5	41,7	65,2	23,6	11,9	-0,6	-0,5	ja
	700	26	53,1	8,1	29,0	66,7	37,7	15,3	-2,2	2,2	nein
A <sub>T/Ö</sub>	300	23	11,7	6,9	1,4	24,6	23,2	58,6	0,3	-1,1	ja
	400	26	30,7	7,1	14,0	47,6	33,5	23,1	-0,5	1,0	ja
	500	26	34,2	6,8	12,4	45,7	33,3	20,0	-2,2	3,0	nein
	600	24	35,2	5,7	26,1	45,4	19,2	16,3	0,8	-0,9	ja
	700	26	33,7	6,9	16,1	49,7	33,6	20,5	-0,2	0,9	ja
A <sub>ZW</sub>	300	23	10,2	6,4	0,0	30,3	30,2	63,0	2,2	3,0	nein
	400	26	18,9	4,4	4,6	25,0	20,5	23,3	-3,3	3,9	nein
	500	26	19,2	3,8	6,4	24,2	17,8	20,0	-3,3	4,0	nein
	600	24	19,7	2,9	10,2	23,6	13,5	14,8	-3,1	3,9	nein
	700	26	19,4	3,2	9,0	24,5	15,5	16,4	-3,3	4,2	nein
A <sub>Gas</sub>	300	23	5,6	4,0	1,3	17,2	16,0	72,3	2,8	2,0	nein
	400	26	13,7	3,8	8,0	20,6	12,7	27,8	0,4	-1,0	ja
	500	26	17,4	3,6	11,3	27,7	16,4	20,8	1,5	1,5	ja
	600	24	20,1	3,3	14,0	26,4	12,4	16,3	-0,3	-0,2	ja
	700	26	22,4	3,0	16,9	30,1	13,3	13,5	0,5	0,4	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.3:** Summenstatistiken für die Gasausbeuten (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Angaben in l i.N./kg (waf)</i>											
H <sub>2</sub>	300	26	0,1	0,1	0,0	0,3	0,3	99,1	1,9	0,1	ja
	400	26	0,4	0,3	0,1	1,2	1,2	72,8	2,9	1,2	nein
	500	26	2,9	6,2	0,3	32,4	32,1	213,7	9,9	24,6	nein
	600	25	8,4	9,2	1,9	49,9	48,0	109,1	8,4	19,2	nein
	700	26	19,4	12,3	6,3	69,7	63,5	63,4	6,0	11,5	nein
CH <sub>4</sub>	300	26	0,1	0,2	0,0	1,1	1,1	180,0	7,7	16,1	nein
	400	26	2,2	1,1	0,4	4,8	4,4	48,4	1,4	0,7	ja
	500	26	7,3	2,9	2,1	17,6	15,5	39,8	3,3	5,4	nein
	600	25	14,9	4,0	6,7	23,2	16,5	26,6	-0,1	0,0	ja
	700	26	19,9	3,3	13,4	25,0	11,6	16,6	-1,5	-0,3	ja
CO	300	26	12,0	10,8	1,4	46,2	44,8	89,7	3,7	3,5	nein
	400	26	27,8	11,8	7,8	61,1	53,2	42,3	1,4	1,2	ja
	500	26	35,6	12,7	14,6	75,1	60,6	35,6	1,9	2,9	nein
	600	25	40,2	11,5	14,5	54,6	40,1	28,7	-2,1	0,2	nein
	700	26	47,3	13,5	19,1	67,5	48,3	28,6	-1,2	-0,3	ja
CO <sub>2</sub>	300	26	22,6	15,1	6,3	60,8	54,5	67,1	2,6	1,3	nein
	400	26	50,9	15,0	26,8	81,5	54,7	29,5	0,3	-0,7	ja
	500	26	60,6	15,1	32,1	87,7	55,6	24,9	-0,2	-0,6	ja
	600	25	66,4	15,1	38,0	97,3	59,3	22,8	-0,4	0,0	ja
	700	26	70,1	15,6	39,3	104,5	65,2	22,3	-0,4	0,0	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.4:** Summenstatistiken für die Gasausbeuten (Kohlenwasserstoffe)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte Schiefe	Wölbung	NV <sup>b</sup>
<i>Angaben in l i.N./kg (waf)</i>											
ges. Kwst	300	26	0,03	0,08	0,00	0,39	0,39	217,6	9,4	22,7	nein
	400	26	0,41	0,33	0,06	1,44	1,38	79,6	4,0	3,8	nein
	500	26	1,42	0,69	0,21	2,98	2,77	48,7	1,7	0,1	ja
	600	25	2,33	0,82	1,20	4,02	2,82	35,3	1,0	-0,7	ja
	700	26	2,76	1,01	1,43	5,17	3,74	36,6	1,6	0,2	ja
unges. Kwst	300	26	0,04	0,14	0,00	0,71	0,71	360,3	9,5	22,3	nein
	400	26	0,39	0,40	0,02	1,82	1,80	103,2	4,4	5,7	nein
	500	26	0,94	0,49	0,30	2,38	2,08	52,6	2,9	2,4	nein
	600	25	1,71	0,86	0,38	3,63	3,25	50,0	2,0	0,4	ja
	700	26	2,21	0,90	0,43	4,67	4,24	40,6	1,3	1,0	ja
C2-Kwst	300	26	0,05	0,14	0,00	0,71	0,71	292,4	10,1	25,4	nein
	400	26	0,59	0,55	0,04	2,26	2,22	93,6	4,0	3,4	nein
	500	26	1,77	0,84	0,32	4,06	3,74	47,3	2,4	1,6	nein
	600	25	2,92	0,98	1,44	5,29	3,85	33,5	1,1	0,2	ja
	700	26	3,52	1,03	1,46	6,00	4,54	29,3	0,8	0,3	ja
C3-Kwst	300	26	0,03	0,08	0,00	0,39	0,39	288,4	8,7	19,2	nein
	400	26	0,21	0,19	0,04	0,97	0,93	91,1	6,2	11,5	nein
	500	26	0,57	0,28	0,18	1,40	1,22	48,7	2,2	1,9	nein
	600	25	1,09	0,62	0,14	2,81	2,67	57,1	2,6	1,9	nein
	700	26	1,40	0,56	0,39	2,84	2,45	39,8	1,2	0,7	ja
C2-C5-Kwst	300	26	0,08	0,21	0,00	1,10	1,10	284,9	9,8	23,9	nein
	400	26	0,80	0,71	0,09	3,25	3,16	87,9	4,6	5,6	nein
	500	26	2,35	1,05	0,51	5,03	4,52	44,4	2,4	1,8	nein
	600	25	4,04	1,41	1,81	7,56	5,75	34,8	0,9	0,1	ja
	700	26	4,97	1,45	1,86	8,52	6,66	29,3	0,6	0,3	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.5:** Summenstatistiken für die Teer/Öl-Elementarzusammensetzung (C, H, N, S, O)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Angaben in Ma.-% (waf)</i>											
x <sub>C</sub>	300	23	59,9	6,5	32,7	66,8	34,1	10,8	-6,9	14,9	nein
	400	26	61,8	3,1	56,0	66,5	10,6	5,1	-0,6	-0,9	ja
	500	26	62,7	2,8	56,0	68,8	12,8	4,4	-0,1	0,5	ja
	600	24	63,2	2,9	57,5	68,9	11,3	4,5	0,2	-0,2	ja
	700	26	64,0	3,2	57,2	70,3	13,1	5,0	0,3	-0,1	ja
x <sub>H</sub>	300	23	5,7	2,1	1,5	10,7	9,2	36,5	0,1	0,4	ja
	400	26	7,3	1,3	5,4	10,5	5,1	18,1	1,3	-0,1	ja
	500	26	7,9	1,5	5,9	13,6	7,8	19,2	4,3	7,4	nein
	600	24	7,8	0,9	6,3	9,5	3,2	11,9	-0,1	-0,8	ja
	700	26	8,0	1,1	6,4	10,7	4,3	13,3	1,2	0,2	ja
x <sub>N</sub>	300	23	1,8	1,9	0,03	8,0	8,0	104,7	3,5	3,8	nein
	400	26	1,5	1,8	0,08	7,7	7,6	115,8	4,7	6,1	nein
	500	26	1,7	1,9	0,10	8,4	8,3	112,6	4,5	5,6	nein
	600	24	2,0	2,0	0,15	7,9	7,8	97,0	3,3	2,8	nein
	700	26	2,1	2,3	0,01	9,4	9,4	109,5	3,8	3,8	nein
x <sub>S</sub>	300	23	0,6	0,7	0,0	3,3	3,3	116,8	4,9	7,3	nein
	400	26	1,5	4,5	0,1	23,3	23,2	301,0	10,4	26,2	nein
	500	26	1,2	3,4	0,1	18,0	17,9	276,9	10,4	26,2	nein
	600	24	0,6	0,4	0,2	1,8	1,6	67,1	3,5	2,9	nein
	700	26	1,3	3,6	0,2	18,6	18,4	272,6	10,4	26,2	nein
x <sub>O</sub>	300	23	32,0	5,4	21,8	52,5	30,6	17,0	4,5	9,4	nein
	400	26	27,8	7,4	1,6	37,0	35,4	26,7	-3,9	5,4	nein
	500	26	26,4	5,6	12,2	33,2	21,0	21,3	-2,3	0,8	nein
	600	24	26,4	5,3	16,7	34,8	18,1	20,0	-0,5	-0,8	ja
	700	26	24,6	7,5	1,4	35,0	33,6	30,4	-3,0	2,7	nein
<i>Atomverhältnisse</i>											
H/C	300	23	1,20	0,69	0,31	3,89	3,58	57,6	5,3	10,4	nein
	400	26	1,41	0,23	0,99	1,88	0,89	16,6	0,5	-0,7	ja
	500	26	1,51	0,33	1,15	2,90	1,75	21,7	6,5	13,8	nein
	600	24	1,47	0,14	1,17	1,78	0,61	9,7	0,2	0,3	ja
	700	26	1,49	0,16	1,18	1,83	0,65	10,7	1,0	0,0	ja
O/C	300	23	0,42	0,18	0,25	1,20	0,95	42,2	8,2	18,8	nein
	400	26	0,34	0,10	0,02	0,50	0,48	30,0	-2,5	2,6	nein
	500	26	0,32	0,07	0,16	0,42	0,26	23,3	-1,6	0,0	ja
	600	24	0,32	0,08	0,19	0,45	0,26	24,1	0,0	-0,9	ja
	700	26	0,29	0,10	0,01	0,46	0,45	33,8	-2,1	1,6	nein

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.6:** Summenstatistiken für die Koks zusammensetzung (FB, C<sub>fix</sub>, H/C, O/C)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Gehalte in Ma.-% (waf)</i>											
FB	300	26	66,7	10,2	44,1	86,7	42,6	15,3	-1,1	0,3	ja
	400	25	38,2	6,3	31,3	54,9	23,7	16,6	2,6	1,3	nein
	500	25	27,5	5,6	18,8	43,5	24,7	20,5	2,3	1,7	nein
	600	22	18,8	5,7	13,2	32,9	19,7	30,2	2,5	0,8	nein
	700	25	13,9	5,8	8,0	30,3	22,2	42,1	3,2	2,0	nein
C <sub>fix</sub>	300	26	33,3	10,2	13,3	55,9	42,6	30,6	1,1	0,3	ja
	400	25	61,8	6,3	45,1	68,7	23,7	10,2	-2,6	1,3	nein
	500	25	72,5	5,6	56,5	81,2	24,7	7,8	-2,3	1,7	nein
	600	22	81,2	5,7	67,1	86,8	19,7	7,0	-2,5	0,8	nein
	700	25	86,1	5,8	69,7	92,0	22,2	6,8	-3,2	2,0	nein
<i>Atomverhältnisse</i>											
H/C	300	26	1,12	0,19	0,68	1,47	0,79	17,1	-0,5	-0,1	ja
	400	26	0,70	0,10	0,55	0,97	0,42	15,1	2,9	1,9	nein
	500	26	0,52	0,08	0,37	0,81	0,44	16,1	4,3	6,2	nein
	600	25	0,39	0,06	0,31	0,60	0,29	14,8	4,1	5,8	nein
	700	26	0,30	0,05	0,21	0,43	0,22	15,8	1,6	1,9	ja
O/C	300	26	0,41	0,13	0,18	0,68	0,50	31,7	0,0	-0,3	ja
	400	26	0,16	0,04	0,07	0,24	0,17	25,5	0,2	0,0	ja
	500	26	0,11	0,04	0,03	0,20	0,17	40,1	0,1	-0,4	ja
	600	25	0,06	0,02	0,02	0,13	0,11	38,5	1,2	1,3	ja
	700	26	0,05	0,03	0,01	0,13	0,12	51,1	1,8	2,2	nein

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.7:** Summenstatistiken für die Koks zusammensetzung (C, H, N, S, O)

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Gehalte in Ma.-% (waf)</i>											
x <sub>C</sub>	300	26	60,7	6,9	49,3	75,7	26,4	11,3	1,2	-0,1	ja
	400	26	77,2	3,7	67,4	86,2	18,8	4,8	-0,7	1,8	ja
	500	26	82,4	4,3	72,4	91,8	19,5	5,2	-0,4	0,7	ja
	600	25	87,5	3,0	76,9	93,0	16,0	3,5	-3,4	5,6	nein
	700	26	89,5	2,9	82,9	95,6	12,8	3,3	0,0	-0,1	ja
x <sub>H</sub>	300	26	5,6	0,5	4,1	6,2	2,1	8,5	-3,0	2,8	nein
	400	26	4,5	0,6	3,5	6,1	2,6	13,1	2,5	1,7	nein
	500	26	3,6	0,4	2,8	4,9	2,2	11,7	3,1	3,9	nein
	600	25	2,9	0,3	2,4	3,9	1,5	11,5	2,5	2,4	nein
	700	26	2,2	0,3	1,6	3,2	1,6	14,8	1,7	2,2	nein
x <sub>N</sub>	300	26	1,3	1,4	0,0	5,9	5,8	107,1	3,8	3,8	nein
	400	26	1,8	1,6	0,1	6,5	6,5	92,2	2,6	1,7	nein
	500	26	1,8	1,6	0,1	6,3	6,2	90,0	2,4	1,3	nein
	600	25	1,8	1,6	0,1	6,4	6,3	85,8	2,4	1,5	nein
	700	26	1,7	1,5	0,2	6,2	6,0	88,7	2,8	2,2	nein
x <sub>S</sub>	300	26	0,4	0,6	0,0	3,1	3,1	141,4	8,9	20,8	nein
	400	26	0,4	0,6	0,1	3,1	3,0	129,8	8,8	20,5	nein
	500	26	0,5	0,7	0,1	4,0	3,9	151,2	9,2	21,9	nein
	600	25	0,5	0,7	0,1	3,4	3,3	134,5	8,3	18,6	nein
	700	26	0,5	0,8	0,1	4,2	4,1	152,8	9,0	21,2	nein
x <sub>O</sub>	300	26	31,9	7,1	18,5	44,4	25,9	22,3	-1,0	-0,4	ja
	400	26	16,1	3,5	7,6	22,7	15,1	22,0	-0,5	-0,1	ja
	500	26	11,8	4,2	3,8	19,9	16,0	35,4	-0,5	-0,5	ja
	600	25	7,3	2,6	2,0	13,6	11,5	35,0	0,5	0,7	ja
	700	26	6,1	3,0	1,0	14,5	13,5	48,9	1,2	1,5	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.8:** Summenstatistiken für die Koksadsorptionskenngrößen ( $\rho_{rho}$ ,  $\rho_{rein}$ ,  $PV_{ges}$ ,  $PV_{makro}$ ,  $PV_{mikro}$ ,  $X_{makro}$ ,  $X_{mikro}$ ,  $S_{BET}$ )

	$T_{Pyro}$ in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte Schiefe	Wölbung	NV <sup>b</sup>
<i>Angaben in kg/m<sup>3</sup></i>											
$\rho_{roh}$	500	21	689	166	450	1086	636	24,1	1,3	0,3	ja
	600	16	677	181	409	1086	677	26,8	0,9	0,3	ja
	700	21	673	195	347	1093	746	28,9	0,3	-0,5	ja
	750	18	709	200	377	1154	778	28,2	0,7	0,4	ja
$\rho_{rein}$	500	21	1566	87	1441	1751	310	5,6	0,8	-0,6	ja
	600	16	1645	98	1520	1885	365	6,0	1,4	0,8	ja
	700	21	1782	121	1569	1995	426	6,8	-0,4	-0,5	ja
	750	18	1797	99	1666	1944	278	5,5	0,3	-1,4	ja
<i>Angaben in %</i>											
$\epsilon$	500	21	56	11	33	70	36	19,3	-1,7	0,0	ja
	600	16	59	12	33	74	41	19,8	-1,3	0,4	ja
	700	21	62	11	41	81	40	17,2	-0,5	-0,5	ja
	750	18	61	11	38	80	41	17,8	-0,7	0,6	ja
<i>Angaben in mm<sup>3</sup>/g</i>											
$PV_{ges}$	500	21	890	352	306	1561	1255	39,6	0,4	-0,5	ja
	600	16	969	426	306	1802	1496	43,9	0,8	-0,3	ja
	700	21	1058	508	404	2325	1921	48,0	1,6	0,2	ja
	750	18	973	474	343	2074	1732	48,8	2,1	1,1	nein
$PV_{makro}$	500	21	613	268	209	1134	925	43,7	0,7	-0,5	ja
	600	16	664	311	233	1348	1115	46,9	1,1	0,0	ja
	700	21	718	432	195	1897	1703	60,1	2,2	1,3	nein
	750	18	652	363	169	1517	1348	55,6	2,0	1,4	ja
$PV_{mikro}$	500	21	255	178	52	878	826	69,7	4,2	6,6	nein
	600	16	291	230	52	1062	1010	79,0	4,5	7,4	nein
	700	21	320	206	128	1097	969	64,4	5,4	9,7	nein
	750	18	299	138	159	636	476	46,1	2,1	0,7	nein
<i>Angaben in %</i>											
$X_{makro}$	500	21	69,3	13,1	35,9	84,3	48,4	19,0	-2,0	0,5	ja
	600	16	69,4	12,8	32,9	82,3	49,4	18,5	-2,9	2,7	nein
	700	21	65,8	14,1	27,7	81,9	54,2	21,5	-2,3	1,0	nein
	750	18	64,9	10,4	38,3	78,7	40,4	16,0	-2,0	1,1	ja
$X_{mikro}$	500	21	27,9	12,0	14,2	60,6	46,4	43,0	2,3	1,3	nein
	600	16	28,8	12,3	16,2	65,0	48,8	42,7	3,1	3,5	nein
	700	21	31,8	13,0	17,2	69,2	52,0	40,8	2,5	1,8	nein
	750	18	32,5	9,8	20,0	59,1	39,1	30,1	2,2	1,6	nein
<i>Angaben in m<sup>2</sup>/g</i>											
$S_{BET}$	500	21	37	63	1	242	241	169,7	4,2	4,4	nein
	600	16	186	164	1	423	422	88,3	0,3	-1,4	ja
	700	21	210	173	0	447	447	82,3	0,0	-1,6	ja
	750	18	214	163	0	429	429	76,0	-0,1	-1,3	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen

**Tab. E.9:** Summenstatistiken für die Produktheizwerte und die Energieinbindung

	T <sub>Pyro</sub> in °C	n	Mittel- wert <sup>a</sup>	$\sigma^a$	Mini- mum <sup>a</sup>	Maxi- mum <sup>a</sup>	Spann- weite <sup>a</sup>	VarK in %	Standardisierte		NV <sup>b</sup>
									Schiefe	Wölbung	
<i>Heizwerte in kJ/kg (waf)</i>											
Koks	300	26	22969	2795	17931	28779	10848	12,2	1,2	-0,1	ja
	400	27	28871	1491	25836	31966	6130	5,2	-0,1	0,2	ja
	500	24	30381	1660	26885	33068	6184	5,5	-1,1	-0,2	ja
	600	23	31856	1436	28062	34827	6765	4,5	-1,4	1,5	ja
	700	25	32256	1196	30307	34109	3803	3,7	0,0	-1,4	ja
Teer/Öl	300	23	25272	5916	26	31378	31351	23,4	-7,4	16,1	nein
	400	25	26054	1982	22375	29308	6934	7,6	-0,2	-0,6	ja
	500	26	26448	2171	20789	30683	9894	8,2	-0,7	0,9	ja
	600	25	26625	1776	23195	29482	6287	6,7	-0,5	-0,7	ja
	700	26	26927	1980	23291	31265	7974	7,4	0,6	-0,2	ja
Gas	300	26	2925	1246	1093	5625	4532	42,6	1,6	0,1	ja
	400	27	4136	1544	2081	8757	6676	37,3	3,3	2,7	nein
	500	26	5956	1798	2766	10650	7884	30,2	1,9	0,8	ja
	600	25	7963	2171	4101	13119	9018	27,3	1,5	0,2	ja
	700	27	9339	1810	6109	12317	6208	19,4	0,4	-1,1	ja
<i>Energieeinbindung E in % (Basis: H<sub>O</sub>)</i>											
Koks	300	26	81,1	9,3	63,4	95,0	31,6	11,5	-0,8	-0,9	ja
	400	27	55,0	9,7	32,5	76,4	43,9	17,6	1,1	1,0	ja
	500	24	45,9	8,1	28,6	69,9	41,3	17,7	2,2	3,0	nein
	600	23	43,3	7,8	29,8	70,0	40,2	18,1	3,6	5,4	nein
	700	25	42,2	9,2	23,3	67,1	43,8	21,8	2,4	2,7	nein
Teer/Öl	300	23	19,1	9,7	0,0	37,1	37,1	50,6	-0,1	-0,5	ja
	400	25	42,2	11,6	10,8	61,9	51,1	27,5	-2,1	2,0	nein
	500	26	47,6	10,9	6,1	65,7	59,6	22,9	-4,3	8,2	nein
	600	25	47,5	10,3	8,7	58,0	49,3	21,7	-4,6	7,9	nein
	700	26	47,4	10,1	16,3	65,6	49,3	21,3	-1,8	2,8	nein
Gas	300	26	1,0	0,9	0,1	3,5	3,4	90,0	2,9	1,3	nein
	400	27	3,0	1,5	0,9	6,1	5,2	49,6	1,6	-0,4	ja
	500	26	5,4	1,8	2,8	9,0	6,2	32,9	1,4	-0,4	ja
	600	25	8,3	2,8	4,3	15,8	11,5	33,1	2,0	1,1	ja
	700	27	10,8	2,3	7,6	16,2	8,6	21,3	1,9	0,1	ja

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit der Variable; <sup>b</sup> Normalverteilung (NV) liegt vor, wenn Werte für standardisierte Schiefe und Wölbung im Bereich zwischen -2 und +2 liegen



## E.2 Korrelationskoeffizienten nach Spearman und Pearson

**Tab. E.10:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Koks- und Gasausbeute bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C									
Koksausbeute																	
x <sub>50</sub>	0,51	suLIG	0,71	suLIG	0,67	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,71	Extr	0,58								
						x <sub>kat</sub>	0,57	ρ <sub>sch</sub>	0,54								
						suLIG	0,56	suLIG	0,53								
						Extr	0,52										
Xyl	-0,57	Holo-C**	-0,77	Glu	-0,75	Glu	-0,84	Glu	-0,71								
H/C	-0,53	Glu	-0,71	Holo-C**	-0,73	Holo-C**	-0,72	Holo-C**	-0,70								
										O/C	-0,67	FB	-0,71	FB	-0,61	FB	-0,63
										H/C	-0,63	H/C	-0,69	O/C	-0,56	O/C	-0,62
											O/C	-0,65	H/C	-0,51	Holo-C	-0,59	
														α-C	-0,57		
														H/C	-0,56		
Gasausbeute																	
Xyl	0,55	X <sub>makro</sub>	0,60	x <sub>(Na+K)</sub>	0,69	X <sub>makro</sub>	0,61	x <sub>K</sub>	0,63								
HC*	0,51	x <sub>K</sub>	0,59	x <sub>kat</sub>	0,68	A	0,58	A	0,56								
				x <sub>K</sub>	0,62	x <sub>kat</sub>	0,55	x <sub>kat</sub>	0,55								
				A	0,61	x <sub>(Na+K)</sub>	0,55	x <sub>(Na+K)</sub>	0,52								
				X <sub>makro</sub>	0,51	x <sub>K</sub>	0,54	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,51								
x <sub>50</sub>	-0,54	x <sub>10</sub>	-0,61	—		x <sub>10</sub>	-0,61	x <sub>10</sub>	-0,61								
						x <sub>50</sub>	-0,56										
						X <sub>mikro</sub>	-0,54										

**Tab. E.11:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Kondensat-, Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute bei 300 bis 700 °C

	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C
<b>Kondensatausbeute</b>									
H/C	0,55	suLIG	0,71	Glu	0,68	Glu	0,63	Glu	0,67
Xyl	0,51			FB	0,56	x <sub>10</sub>	0,59	FB	0,59
				$\alpha$ -C	0,51	FB	0,50	x <sub>10</sub>	0,59
x <sub>50</sub>	-0,51	Holo-C**	-0,77	x <sub>kat</sub>	-0,71	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,71	x <sub>kat</sub>	-0,70
		Glu	-0,71	A	-0,62	x <sub>kat</sub>	-0,62	A	-0,62
		O/C	-0,67	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,58	x <sub>Fe</sub>	-0,54	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,58
		H/C	-0,63	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,56	A	-0,53	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,53
						suLIG	-0,50		
<b>Teer/Öl-Ausbeute</b>									
H/C	0,70	Glu	0,60	FB	0,58	Glu	0,54	x <sub>10</sub>	0,60
		$\alpha$ -C	0,59	Glu	0,55	x <sub>10</sub>	0,59	FB	0,54
		Holo-C	0,52	x <sub>10</sub>	0,50			Glu	0,52
								$\alpha$ -C	0,49
suLIG	-0,50	x <sub>kat</sub>	-0,65	x <sub>kat</sub>	-0,62	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,58	x <sub>kat</sub>	-0,62
		A	-0,57	A	-0,61	x <sub>kat</sub>	-0,53	A	-0,60
		x <sub>(Na+K)</sub>	-0,55	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,54	A	-0,50	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,54
<b>Zersetzungswasserausbeute</b>									
Xyl	0,59	O/C	0,74	O/C	0,81	O/C	0,72	HC*	0,64
HC*	0,50	Glu	0,63	Holo-C**	0,63	HC*	0,68	Xyl	0,63
		Holo-C**	0,61	Glu	0,62	Xyl	0,65	O/C	0,55
				Xyl	0,60	Holo-C**	0,58		
				HC*	0,56	Glu	0,54		
				H/C	0,55	X <sub>makro</sub>	0,52		
						H/C	0,51		
x <sub>50</sub>	-0,62	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,50	Extr	-0,54	–		–	
x <sub>10</sub>	-0,52								
X <sub>mikro</sub>	-0,51								

**Tab. E.12:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktausbeuten bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Koksausbeute									
–		suLIG	0,80	suLIG	0,85	suLIG	0,87	suLIG	0,84
		$\rho_{sch}$	0,72	$\rho_{sch}$	0,66	$\rho_{sch}$	0,64	$\rho_{sch}$	0,64
				$\psi_m$	0,50	$\psi_m$	0,55		
Xyl	-0,58	Holo-C**	-0,85	Holo-C**	-0,89	Holo-C**	-0,91	Holo-C**	-0,90
HC*	-0,52	Glu	-0,81	Glu	-0,78	Glu	-0,82	Glu	-0,82
		Holo-C	-0,70	Holo-C	-0,67	Holo-C	-0,70	Holo-C	-0,75
		$\alpha$ -C	-0,64	$\alpha$ -C	-0,64	$\alpha$ -C	-0,65	$\alpha$ -C	-0,73
				HC*	-0,51	HC*	-0,58		
						Xyl	-0,51		
Kondensatausbeute									
Xyl	0,53	Glu	0,80	Glu	0,78	Holo-C**	0,72	Holo-C**	0,77
		Holo-C**	0,77	Holo-C**	0,77	Glu	0,72	Glu	0,74
		Holo-C	0,71	$\alpha$ -C	0,66	$\alpha$ -C	0,58	$\alpha$ -C	0,68
		$\alpha$ -C	0,69	Holo-C	0,64	Holo-C	0,57	Holo-C	0,67
					x90	0,52			
–		$\rho_{sch}$	-0,73	suLIG	-0,73	suLIG	-0,69	suLIG	-0,72
		suLIG	-0,71	$\rho_{sch}$	-0,62	$\rho_{sch}$	-0,55	$\rho_{sch}$	-0,61
Teer/Öl-Ausbeute									
Xyl	0,60	Glu	0,76	Glu	0,59	–		$\alpha$ -C	0,64
		$\alpha$ -C	0,73	$\alpha$ -C	0,52			Glu	0,62
		Holo-C	0,67	Holo-C**	0,51			Holo-C**	0,54
		Holo-C**	0,66					Holo-C	0,53
suLIG	-0,51	$\rho_{sch}$	-0,64	–		–		suLIG	-0,50
		suLIG	-0,59						
Zersetzungswasserausbeute									
Xyl	0,56	Holo-C**	0,75	Holo-C**	0,76	Holo-C**	0,71	HC*	0,71
HC*	0,51	Glu	0,66	Glu	0,65	HC*	0,70	Xyl	0,62
		Holo-C	0,58	HC*	0,63	Xyl	0,63	Holo-C**	0,56
		HC*	0,57	Holo-C	0,63	Glu	0,62		
		Xyl	0,51	Xyl	0,59	Holo-C	0,57		
				$\alpha$ -C	0,52				
–		suLIG	-0,72	suLIG	-0,71	suLIG	-0,66	suLIG	-0,55
		$\rho_{sch}$	-0,70	$\rho_{sch}$	-0,61	$\rho_{sch}$	-0,57	$\rho_{sch}$	-0,53
Gasausbeute									
–	–			x <sub>K</sub>	0,54	–		x <sub>K</sub>	0,58
–	–			–		–		–	

**Tab. E.13:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Ausbeuten an und bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
CO-Ausbeute									
HC*	0,58	O/C	0,74	O/C	0,78	$\alpha$ -C	0,76	$\alpha$ -C	0,72
Xyl	0,56	X <sub>makro</sub>	0,66	Holo-C	0,77	Holo-C	0,73	Holo-C	0,69
H/C	0,54	Xyl	0,60	$\alpha$ -C	0,77	O/C	0,67	PV <sub>mikro</sub>	0,60
O/C	0,51	HC*	0,59	HC*	0,66	PV <sub>mikro</sub>	0,50	PV <sub>ges</sub>	0,56
		Holo-C**	0,51	Xyl	0,62			€	0,56
								PV <sub>makro</sub>	0,55
								O/C	0,51
X <sub>mikro</sub>	-0,51	–		Extr	-0,77	Rest1	-0,78	Rest1	-0,79
				Rest1	-0,61	Extr	-0,77	Extr	-0,75
					HC**	-0,68	HC**	-0,68	
					A	-0,64	x <sub>kat</sub>	-0,64	
					x <sub>kat</sub>	-0,60	A	-0,61	
					x <sub>Fe</sub>	-0,55	x <sub>Fe</sub>	-0,60	
					x <sub>(Na+K)</sub>	-0,54	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,59	
					$\rho_{sch}$	-0,54	$\rho_{roh}$	-0,56	
							$\rho_{sch}$	-0,55	
									x <sub>K</sub>
CO <sub>2</sub> -Ausbeute									
x <sub>(Na+K)</sub>	0,53	x <sub>kat</sub>	0,68	x <sub>kat</sub>	0,84	A	0,78	x <sub>K</sub>	0,76
		A	0,65	x <sub>(Na+K)</sub>	0,78	x <sub>kat</sub>	0,76	x <sub>kat</sub>	0,75
		x <sub>K</sub>	0,64	A	0,77	x <sub>K</sub>	0,76	A	0,71
		x <sub>(Na+K)</sub>	0,61	x <sub>K</sub>	0,68	x <sub>(Na+K)</sub>	0,70	x <sub>(Na+K)</sub>	0,69
		x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,54	HC**	0,60	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,68	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,61
		Rest1	0,52	Rest1	0,55	HC**	0,59	Rest1	0,59
						Rest1	0,58	x <sub>Fe</sub>	0,53
						x <sub>Fe</sub>	0,55	HC**	0,53
				x <sub>10</sub>	-0,64			x <sub>10</sub>	-0,60
						x <sub>90</sub>	-0,56	x <sub>90</sub>	-0,54

**Tab. E.14:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Ausbeuten an  $H_2$ ,  $CH_4$  und weiteren Kohlenwasserstoffen bei 300 bis 700 °C

	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
<b>H<sub>2</sub>-Ausbeute</b>					
–	O/C	0,53	–	–	$x_{kat}$ 0,72
					$x_{(Na+K)}$ 0,59
					A 0,58
–	–	$x_{50}$	-0,57	$x_{10}$	-0,67 $x_{10}$ -0,62
				$x_{50}$	-0,62 $x_{90}$ -0,59
<b>CH<sub>4</sub>-Ausbeute</b>					
–	–	Rest1	-0,51	Rest1	-0,50 –
		HC**	-0,50		
<b>Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen</b>					
$x_{(Na+K)}$	0,56	–	$x_{(Na+K)}$	0,57 $x_K$	0,70 $x_K$ 0,81
$x_{kat}$	0,53		$x_{kat}$	0,56 H/C	0,56 HC** 0,65
				$x_{(Na+K)}$	0,55 $x_{(Na+K)}$ 0,64
				$x_{(Mg+Ca)}$	0,51 Rest1 0,60
				HC**	0,50 H/C 0,60
					$x_{kat}$ 0,58
					$x_{(Mg+Ca)}$ 0,55
PV <sub>mikro</sub>	-0,51	–	–	suLIG	-0,54 suLIG -0,56
				X <sub>mikro</sub>	-0,50
<b>Ausbeute an C2-Kohlenwasserstoffen</b>					
$x_{(Na+K)}$	0,54	–	–	–	–
$x_{kat}$	0,53				
<b>Ausbeute an C3-Kohlenwasserstoffen</b>					
–	–	–		$x_{Fe}$	0,50 $x_{Fe}$ 0,61
–	–	–			$\alpha$ -C -0,59
					Holo-C -0,53

für die Ausbeuten an C2-C5-Kohlenwasserstoffen und an ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegen keine statistisch signifikanten Korrelationen mit  $r_S \geq |0,5|$  vor

**Tab. E.15:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Ausbeuten an  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und weiteren Kohlenwasserstoffen bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
H <sub>2</sub> -Ausbeute									
–		–		–		–		$\rho_{sch}$	0,54
–		–		–		–		x <sub>90</sub>	-0,61
CO-Ausbeute									
Xyl	0,62	Xyl	0,66	Holo-C	0,74	Holo-C	0,76	Holo-C	0,69
HC*	0,61	HC*	0,60	$\alpha$ -C	0,66	$\alpha$ -C	0,68	$\alpha$ -C	0,63
				Xyl	0,63	Glu	0,57	$\epsilon$	0,59
				HC*	0,62	$\epsilon$	0,50	Glu	0,53
				Glu	0,57			PV <sub>ges</sub>	0,50
								PV <sub>makro</sub>	0,50
–		–		Extr	-0,77	Extr	-0,81	Extr	-0,79
				$\rho_{sch}$	-0,55	$\rho_{sch}$	-0,69	Rest1	-0,65
						Rest1	-0,60	$\rho_{sch}$	-0,63
						$\rho_{roh}$	-0,54	$\rho_{roh}$	-0,61
								HC**	-0,55
CO <sub>2</sub> -Ausbeute									
–		x <sub>K</sub>	0,50	x <sub>K</sub>	0,62	x <sub>K</sub>	0,61	x <sub>K</sub>	0,66
		HC**	0,42						
Ausbeute an C2-C5-Kohlenwasserstoffen									
								Extr	0,54
Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen									
–		–				HC**	0,54	x <sub>K</sub>	0,72
						x <sub>K</sub>	0,50	HC**	0,61
								Rest1	0,53
Ausbeute an C3-Kohlenwasserstoffen									
–		–				–		Extr	0,60
–		–		–		–		Holo-C	-0,52
								$\alpha$ -C	-0,50

für die Ausbeuten an  $CH_4$ , C2-Kohlenwasserstoffen und an ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegen keine statistisch signifikanten Korrelationen mit  $r_S \geq |0,5|$  vor

**Tab. E.16:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Flüchtigengehalt									
–		$x_{kat}$	0,58	$x_{kat}$	0,51	$x_{kat}$	0,73	$x_{kat}$	0,84
		$x_{(Na+K)}$	0,52			A	0,70	A	0,78
						$x_{(Na+K)}$	0,58	$x_{Na+K}$	0,75
						Extr	0,51	$x_K$	0,61
						$x_{Fe}$	0,50		
						$x_{(Mg+Ca)}$	0,50		
–	Glu	-0,51	FB	-0,64	O/C	-0,61	Glu	-0,60	
			H/C	-0,56	$\alpha$ -C	-0,54			
			Holo-C**	-0,57	FB	-0,56			
			O/C	-0,57	Glu	-0,58			
			Glu	-0,60					
Kohlenstoffgehalt									
–	Glu	0,57	Holo-C**	0,56	HC*	0,55			
			$X_{\text{makro}}$	0,51					
Holo-C	-0,52	–	–		–		–		
Wasserstoffgehalt									
FB	0,63	$x_K$	0,69	–		–		suLIG	0,58
H/C	0,56	$\rho_{roh}$	0,57						
Holo-C**	0,54	$x_{(Na+K)}$	0,56						
		H/C	0,51						
		$x_{kat}$	0,50						
suLIG	-0,56	$PV_{\text{mikro}}$	-0,62	–		–		$X_{\text{makro}}$	-0,50
		$\epsilon$	-0,60						
		$PV_{\text{ges}}$	-0,60						
		$PV_{\text{makro}}$	-0,59						

**Tab. E.17:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Stickstoffgehalt									
N	0,96	N	0,96	N	0,96	N	0,96	N	0,96
Rest1	0,90	Rest1	0,89	Rest1	0,90	Rest1	0,89	Rest1	0,89
HC**	0,81	HC**	0,83	HC**	0,85	HC**	0,83	HC**	0,83
Extr	0,79	Extr	0,78	Extr	0,78	x <sub>Fe</sub>	0,79	Extr	0,79
x <sub>Fe</sub>	0,75	x <sub>Fe</sub>	0,73	x <sub>Fe</sub>	0,74	Extr	0,79	x <sub>Fe</sub>	0,74
x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,64	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,61	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,61	x <sub>K</sub>	0,70	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,60
x <sub>K</sub>	0,56	x <sub>K</sub>	0,57	x <sub>K</sub>	0,56	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,59	x <sub>K</sub>	0,54
						A	0,57		
						x <sub>kat</sub>	0,52		
						x <sub>(Na+K)</sub>	0,52		
α-C	-0,81	α-C	-0,80	α-C	-0,80	α-C	-0,82	α-C	-0,82
Holo-C	-0,75	Holo-C	-0,74	Holo-C	-0,74	Holo-C	-0,76	Holo-C	-0,76
PV <sub>mikro</sub>	-0,56	PV <sub>mikro</sub>	-0,53	PV <sub>mikro</sub>	-0,53				
Schwefelgehalt									
x <sub>kat</sub>	0,53	x <sub>kat</sub>	0,50	–		x <sub>kat</sub>	0,55	x <sub>kat</sub>	0,52
Glu	-0,50	–		–		–		–	
Sauerstoffgehalt									
Holo-C	0,64	suLIG	0,61	suLIG	0,63	PV <sub>mikro</sub>	0,50	x <sub>90</sub>	0,52
α-C	0,58								
Extr	-0,59	H/C	-0,60	H/C	-0,59	HC**	-0,55	ρ <sub>roh</sub>	-0,51
		HC**	-0,52	HC**	-0,57				
				Holo-C**	-0,56				
				x <sub>(Na+K)</sub>	-0,52				
O/C-Atomverhältnis									
Holo-C	0,62	suLIG	0,61	suLIG	0,63	–		–	
α-C	0,56								
Extr	-0,58	H/C	-0,59	H/C	-0,58	–		ρ <sub>roh</sub>	-0,50
				Holo-C**	-0,56				
				HC**	-0,55				
				x <sub>(Na+K)</sub>	-0,50				
H/C-Atomverhältnis									
FB	0,56	x <sub>K</sub>	0,67	–		–		–	
Holo-C	0,53	x <sub>(Na+K)</sub>	0,51						



**Tab. E.18:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C

	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C
<b>Flüchtigengehalt</b>									
–		x <sub>K</sub>	0,62	suLIG	0,56	$\rho_{sch}$	0,61	$\rho_{sch}$	0,51
		$\rho_{sch}$	0,56			Extr	0,52	$\psi$	0,51
		Extr	0,50						
–		Glu	-0,54	Holo-C**	-0,58	Glu	-0,60	–	
				Glu	-0,52	Holo-C	-0,54		
<b>Kohlenstoffgehalt</b>									
–		Glu	0,55	Holo-C**	0,58	HC*	0,51	–	
				Xyl	0,55				
				HC*	0,52				
–	–			suLIG	-0,57	–		–	
<b>Wasserstoffgehalt</b>									
Holo-C**	0,64	$\rho_{roh}$	0,64	–		$\rho_{roh}$	0,52	suLIG	0,53
		xK	0,77						
suLIG	-0,66	$\epsilon$	-0,64	–		X <sub>makro</sub>	-0,63	–	
		PV <sub>makro</sub>	-0,58						
		PV <sub>ges</sub>	-0,57						

**Tab. E.19:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Koks zusammensetzung bei 300 bis 700 °C

	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C
<b>Stickstoffgehalt</b>									
Extr	0,85	Extr	0,84	Extr	0,83	Extr	0,84	Extr	0,84
Rest1	0,66	Rest1	0,71	Rest1	0,73	Rest1	0,72	Rest1	0,71
x <sub>K</sub>	0,59	HC**	0,66	HC**	0,68	x <sub>K</sub>	0,71	HC**	0,65
HC**	0,59	x <sub>K</sub>	0,61	x <sub>K</sub>	0,61	HC**	0,67	x <sub>K</sub>	0,61
$\rho_{sch}$	0,55	$\rho_{sch}$	0,53	$\rho_{sch}$	0,51	$\rho_{sch}$	0,51	$\rho_{sch}$	0,53
$\rho_{roh}$	0,53	$\rho_{roh}$	0,51	$\rho_{roh}$	0,50			$\rho_{roh}$	0,50
Holo-C	-0,65	Holo-C	-0,68	Holo-C	-0,68	Holo-C	-0,69	Holo-C	-0,69
$\alpha$ -C	-0,61	$\alpha$ -C	-0,66	$\alpha$ -C	-0,67	$\alpha$ -C	-0,67	$\alpha$ -C	-0,66
Xmakro	-0,57	$\epsilon$	-0,53	$\epsilon$	-0,51	$\epsilon$	-0,50	$\epsilon$	-0,51
$\epsilon$	-0,56								
<b>Schwefelgehalt</b>									
Glu	-0,52	–		–		–		–	
<b>Sauerstoffgehalt</b>									
$\alpha$ -C	0,54	suLIG	0,54	suLIG	0,60	–		x <sub>90</sub>	0,60
Holo-C	0,50							$\alpha$ -C	0,50
Extr	-0,58	–		HC**	-0,58	–			
				Holo-C**	-0,52				
<b>O/C-Atomverhältnis</b>									
$\alpha$ -C	0,58	suLIG	0,53	suLIG	0,62	–		x <sub>90</sub>	0,60
Holo-C	0,53							$\alpha$ -C	0,52
Extr	-0,56	–		Holo-C**	-0,55	–		–	
				HC**	-0,53				
<b>H/C-Atomverhältnis</b>									
FB	0,62	x <sub>K</sub>	0,74	–		–		suLIG	0,50
Holo-C**	0,50	$\rho_{roh}$	0,57						
		$\rho_{sch}$	0,53						
–		$\epsilon$	-0,56	–		–		HC*	-0,52

**Tab. E.20:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche) bei 300 bis 700 °C

500 °C		600 °C		700 °C		750 °C	
Rohdichte $\rho_{roh}$							
A	0,52	A	0,83	$\rho_{sch}$	0,53	$\rho_{sch}$	0,78
HC**	0,52	HC**	0,75			$\rho_{rein}$	0,70
		Rest1	0,64			$\rho_{roh}$	0,55
		x <sub>Na+K</sub> )	0,63			HC**	0,52
		x <sub>kat</sub>	0,56				
–		–		–		PV <sub>ges</sub>	-0,51
						PV <sub>makro</sub>	-0,50
						ε	-0,50
Reindichte $\rho_{rein}$							
Rest1	0,67	Holo-C**	0,67	Holo-C**	0,73	x <sub>Na+K</sub> )	0,74
HC**	0,65					x <sub>kat</sub>	0,72
x <sub>Na+K</sub> )	0,62					x <sub>K</sub>	0,65
x <sub>kat</sub>	0,59						
x <sub>K</sub>	0,59						
A	0,55						
x <sub>10</sub>	-0,57	–		suLIG	-0,69	suLIG	-0,56
PV <sub>mikro</sub>	-0,57						
x <sub>50</sub>	-0,56						
Porosität ε							
–		α-C	0,58	–		–	
$\rho_{sch}$	-0,51	A	-0,81	$\rho_{sch}$	-0,54	$\rho_{sch}$	-0,76
		$\rho_{sch}$	-0,69			$\rho_{rein}$	-0,72
		HC**	-0,69				
		x <sub>Na+K</sub> )	-0,67				
		x <sub>kat</sub>	-0,65				
		Extr	-0,60				
		Rest1	-0,60				
Spezifische Oberfläche S <sub>BET</sub>							
PV <sub>mikro</sub>	0,60	PV <sub>mikro</sub>	0,69	suLIG	0,67	suLIG	0,77
PV <sub>ges</sub>	0,53	ε	0,66	PV <sub>mikro</sub>	0,59	PV <sub>mikro</sub>	0,54
ε	0,53	PV <sub>ges</sub>	0,66				
PV <sub>makro</sub>	0,53	PV <sub>makro</sub>	0,64				
x <sub>Na+K</sub> )	-0,75	x <sub>Na+K</sub> )	-0,88	x <sub>Na+K</sub> )	-0,89	x <sub>Na+K</sub> )	-0,94
x <sub>kat</sub>	-0,66	x <sub>K</sub>	-0,76	x <sub>kat</sub>	-0,85	x <sub>kat</sub>	-0,86
x <sub>K</sub>	-0,62	x <sub>kat</sub>	-0,75	HC**	-0,77	HC**	-0,82
HC**	-0,57	HC**	-0,74	x <sub>K</sub>	-0,77	A	-0,77
$\rho_{roh}$	-0,55	Rest1	-0,72	Rest1	-0,76	Rest1	-0,75
A	-0,50	$\rho_{roh}$	-0,66	A	-0,75	x <sub>K</sub>	-0,75
		A	-0,61			Holo-C**	-0,64
						X <sub>makro</sub>	-0,63

**Tab. E.21:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Porenvolumen, Porenradienverteilung) bei 300 bis 700 °C

500 °C		600 °C		700 °C		750 °C	
Gesamtporenvolumen PV <sub>ges</sub>							
–		–			PV <sub>ges</sub>	0,50	
–		A	-0,86	$\rho_{sch}$	-0,54	$\rho_{sch}$	-0,76
		HC**	-0,73			$\rho_{rein}$	-0,70
		x <sub>(Na+K)</sub>	-0,68			HC**	-0,55
		x <sub>kat</sub>	-0,62			$\rho_{roh}$	-0,53
		Rest1	-0,61			Rest1	-0,51
Makroporenvolumen PV <sub>makro</sub>							
–		A	-0,63	$\rho_{rein}$	-0,54	$\rho_{rein}$	-0,71
		HC**	-0,61			$\rho_{sch}$	-0,61
Mikroporenvolumen PV <sub>mikro</sub>							
$\alpha$ -C	0,56	Glu	0,69	$\alpha$ -C	0,59	$\alpha$ -C	0,72
		$\alpha$ -C	0,62	Holo-C	0,56	Holo-C	0,66
		O/C	0,61	PV <sub>mikro</sub>	0,54		
		Holo-C	0,58				
Extr	-0,70	$\rho_{sch}$	-0,69	$\rho_{sch}$	-0,65	$\rho_{sch}$	-0,79
HC**	-0,58	x <sub>kat</sub>	-0,68	Rest1	-0,63	Rest1	-0,74
A	-0,57	A	-0,67	A	-0,62	HC**	-0,63
Rest1	-0,54	Extr	-0,64	Extr	-0,60	Extr	-0,55
		x <sub>(Na+K)</sub>	-0,60	HC**	-0,56	$\rho_{rein}$	-0,53
				x <sub>(Na+K)</sub>	-0,53	A	-0,53
				x <sub>Fe</sub>	-0,52		
				x <sub>kat</sub>	-0,51		
Makroporenanteil X <sub>makro</sub>							
Extr	0,59	suLIG	0,65	–		x <sub>K</sub>	0,58
						x <sub>Mg+Ca</sub>	0,50
FB	-0,53	Holo-C**	-0,75	–		–	
$\alpha$ -C	-0,50	Glu	-0,68				
Glu	-0,50	X <sub>makro</sub>	-0,63				
		O/C	-0,59				
		FB	-0,58				
Mikroporenanteil X <sub>mikro</sub> Koks							
–		Holo-C**	0,72	–		–	
		Glu	0,69				
		O/C	0,59				
		X <sub>makro</sub>	0,58				
		FB	0,58				
Extr	-0,61	suLIG	-0,57	x <sub>K</sub>	-0,59	x <sub>K</sub>	-0,59

**Tab. E.22:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokeigenschaften (Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche) bei 300 bis 700 °C

500 °C		600 °C		700 °C		750 °C	
Rohdichte							
–		HC**	0,70	–		$\rho_{sch}$	0,53
		Rest1	0,56			$\rho_{roh}$	0,52
–		$\alpha$ -C	-0,60	PVmakro	-0,54		
			-0,54	PV <sub>ges</sub>	-0,52		
Reindichte							
HC**	0,60	Glu	0,56	Holo-C**	0,63	x <sub>K</sub>	0,66
Rest1	0,51			Glu	0,52		
–		–		suLIG	-0,64	–	
Porosität							
–		$\alpha$ -C	0,64	–		–	
–		HC**	-0,64	–		–	
Spezifische Oberfläche S <sub>BET</sub>							
PV <sub>ges</sub>	0,72	PV <sub>makro</sub>	0,70	PV <sub>mikro</sub>	0,50	suLIG	0,59
PV <sub>makro</sub>	0,67	ε	0,68	suLIG	0,50		
ε	0,66	PV <sub>ges</sub>	0,68				
x <sub>90</sub>	0,57						
$\rho_{roh}$	-0,63	HC**	-0,73	x <sub>K</sub>	-0,79	x <sub>K</sub>	-0,77
		x <sub>K</sub>	-0,73	HC**	-0,74	HC**	-0,73
		$\rho_{roh}$	-0,68	Rest1	-0,67	Rest1	-0,64
		Rest1	-0,63	Extr	-0,50	Holo-C**	-0,51

**Tab. E.23:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Kokseigenschaften (Porenvolumen, Porenradienverteilung) bei 300 bis 700 °C

500 °C		600 °C		700 °C		750 °C	
Gesamtporenvolumen PV <sub>ges</sub>							
–		α-C	0,68	O/C	0,50	PV <sub>makro</sub>	0,62
		O/C	0,56	PV <sub>makro</sub>	0,64	PV <sub>ges</sub>	0,61
		Holo-C	0,56	PV <sub>ges</sub>	0,60	ε	0,54
				ε	0,52		
HC**	-0,51	HC**	-0,74	ρ <sub>roh</sub>	-0,57	ρ <sub>roh</sub>	-0,61
		Rest1	-0,59			ρ <sub>sch</sub>	-0,56
Makroporenvolumen PV <sub>makro</sub>							
–	–			PV <sub>makro</sub>	0,63	PV <sub>makro</sub>	0,62
				PV <sub>ges</sub>	0,60	PV <sub>ges</sub>	0,60
						Porosität	0,51
–	–			ρ <sub>roh</sub>	-0,55	ρ <sub>roh</sub>	-0,59
Mikroporenvolumen PV <sub>mikro</sub>							
α-C	0,79	α-C	0,88	α-C	0,76	α-C	0,61
Holo-C	0,63	Glu	0,76	Holo-C	0,59	PV <sub>ges</sub>	0,53
Glu	0,61	Holo-C	0,70	Glu	0,59	PV <sub>makro</sub>	0,52
						Holo-C	0,51
						ε	0,51
HC**	-0,60	HC**	-0,60	HC**	-0,59	ρ <sub>sch</sub>	-0,65
Extr	-0,59	Extr	-0,59			HC**	-0,62
						Rest1	-0,59
						ρ <sub>roh</sub>	-0,57
Makroporenanteil X <sub>makro</sub>							
Extr	0,57	suLIG	0,57	x <sub>K</sub>	0,52	–	
				Xyl	0,50		
alpha-C	-0,65	Glu	-0,73	α-C	-0,54	–	
Glu	-0,56	Holo-C**	-0,63	Glu	-0,52		
Holo-C	-0,54	α-C	-0,56				
Mikroporenanteil X <sub>mikro</sub>							
α-C	0,68	Glu	0,75	α-C	0,57	–	
Glu	0,58	Holo-C**	0,63	Glu	0,55		
Holo-C	0,56	α-C	0,62				
Extr	-0,60	suLIG	-0,56	x <sub>K</sub>	-0,55	–	

**Tab. E.24:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Kohlenstoffgehalt									
–		Extr	0,58	$x_{Fe}$	0,65	$x_{Fe}$	0,75	A	0,59
		$x_{Fe}$	0,55	Extr	0,54	A	0,67	$x_{Fe}$	0,55
		Rest1	0,51			$x_{kat}$	0,57	Extr	0,53
						$x_{(Mg+Ca)}$	0,53	$x_{kat}$	0,52
						xK	0,51		
$x_{(Mg+Ca)}$	-0,51	$\alpha$ -C	-0,72	$\alpha$ -C	-0,65	$x_{10}$	-0,63	$\alpha$ -C	-0,63
		Holo-C	-0,64	Holo-C	-0,59	$\alpha$ -C	-0,61	Holo-C	-0,60
		O/C	-0,63	Glu	-0,58	Holo-C	-0,54	O/C	-0,59
		Glu	-0,53			Glu	-0,51	FB	-0,58
		FB	-0,50			O/C	-0,50	Glu	-0,55
Wasserstoffgehalt									
$\rho_{rho}$	0,67	Rest1	0,59	$x_{kat}$	0,78	$x_{kat}$	0,86	$x_{kat}$	0,78
		A	0,54	A	0,73	xK	0,82	$x_{(Na+K)}$	0,77
		$x_{kat}$	0,52	$x_{(Na+K)}$	0,73	$x_{(Na+K)}$	0,81	A	0,75
		$x_{Fe}$	0,51	Rest1	0,70	A	0,79	Rest1	0,75
				HC**	0,65	$x_{(Mg+Ca)}$	0,75	xK	0,68
				xK	0,62	Rest1	0,72	HC**	0,67
				Extr	0,50	HC**	0,70	Extr	0,56
						Extr	0,56	$\rho_{sch}$	0,54
						$x_{Fe}$	0,54	$x_{Fe}$	0,54
								$\rho_{rho}$	0,51
PV <sub>makro</sub>	-0,70	$x_{10}$	-0,63	$\alpha$ -C	-0,62	$\alpha$ -C	-0,62	$\alpha$ -C	-0,67
PV <sub>ges</sub>	-0,69	$\alpha$ -C	-0,55	Holo-C	-0,57	$x_{90}$	-0,60	PV <sub>mikro</sub>	-0,65
€	-0,68	$x_{50}$	-0,52	$x_{90}$	-0,56	Holo-C	-0,58	Holo-C	-0,64
PV <sub>mikro</sub>	-0,61	Holo-C	-0,50	PV <sub>mikro</sub>	-0,52	PV <sub>mikro</sub>	-0,53	$x_{10}$	-0,55
HC	-0,50	PV <sub>mikro</sub>	-0,50					$x_{90}$	-0,55
								PV <sub>ges</sub>	-0,51
								€	-0,51
								PV <sub>makro</sub>	-0,51

**Tab. E.25:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Stickstoffgehalt									
N	0,76	N	0,96	N	0,97	N	0,96	N	0,98
x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,56	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,76	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,78	x <sub>kat</sub>	0,88	Rest1	0,78
A	0,54	Rest1	0,75	Rest1	0,77	x <sub>(Na+K)</sub>	0,84	Extr	0,77
x <sub>kat</sub>	0,53	Extr	0,72	Extr	0,73	xK	0,83	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,74
Rest1	0,52	HC**	0,70	HC**	0,71	A	0,78	HC**	0,72
HC**	0,51	xK	0,64	xK	0,65	Rest1	0,78	x <sub>Fe</sub>	0,68
		x <sub>Fe</sub>	0,62	x <sub>Fe</sub>	0,64	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,75	xK	0,62
		x <sub>kat</sub>	0,50	x <sub>kat</sub>	0,52	Extr	0,74	ρ <sub>sch</sub>	0,52
		A	0,50	A	0,50	HC**	0,71	A	0,50
		ρ <sub>sch</sub>	0,50			x <sub>Fe</sub>	0,71		
						ρ <sub>rho</sub>	0,54		
						ρ <sub>sch</sub>	0,51		
x <sub>90</sub>	-0,50	α-C	-0,65	α-C	-0,68	α-C	-0,68	α-C	-0,73
		Holo-C	-0,59	Holo-C	-0,62	PV <sub>mikro</sub>	-0,65	Holo-C	-0,66
		PV <sub>mikro</sub>	-0,55	PV <sub>mikro</sub>	-0,58	Holo-C	-0,62	PV <sub>mikro</sub>	-0,57
		x <sub>90</sub>	-0,55	x <sub>90</sub>	-0,57	PV <sub>ges</sub>	-0,56	x <sub>90</sub>	-0,55
		Glu	-0,51	€	-0,52	€	-0,56	Glu	-0,54
				Glu	-0,52	x <sub>90</sub>	-0,55	€	-0,50
				PV <sub>ges</sub>	-0,51	PV <sub>makro</sub>	-0,55	PV <sub>ges</sub>	-0,50
				PV <sub>makro</sub>	-0,50				
Sauerstoffgehalt									
–		α-C	0,77	α-C	0,70	α-C	0,73	α-C	0,70
		Holo-C	0,70	Holo-C	0,66	Holo-C	0,67	Holo-C	0,67
		O/C	0,65	O/C	0,56	x <sub>90</sub>	0,63	Glu	0,58
		Glu	0,60	Glu	0,55	PV <sub>mikro</sub>	0,60	x <sub>10</sub>	0,58
						x <sub>10</sub>	0,58	O/C	0,57
						Glu	0,54	x <sub>90</sub>	0,54
–		Extr	-0,70	A	-0,76	x <sub>kat</sub>	-0,87	A	-0,73
		Rest1	-0,67	x <sub>kat</sub>	-0,75	A	-0,80	x <sub>kat</sub>	-0,73
		x <sub>Fe</sub>	-0,61	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,66	xK	-0,80	Extr	-0,66
		A	-0,61	Rest1	-0,66	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,79	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,66
		x <sub>kat</sub>	-0,58	Extr	-0,62	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,78	Rest1	-0,65
		HC**	-0,57	x <sub>Fe</sub>	-0,61	x <sub>Fe</sub>	-0,75	x <sub>Fe</sub>	-0,62
				xK	-0,56	Rest1	-0,74	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,59
				x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,54	Extr	-0,67	xK	-0,56
				HC**	-0,53	HC**	-0,62	HC**	-0,54



**Tab. E.26:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
O/C-Atomverhältnis									
–		$\alpha$ -C	0,74	$\alpha$ -C	0,68	$\alpha$ -C	0,73	$\alpha$ -C	0,69
		Holo-C	0,67	Holo-C	0,63	Holo-C	0,67	Holo-C	0,65
		O/C	0,65	Glu	0,57	x <sub>90</sub>	0,60	Glu	0,58
		Glu	0,59	O/C	0,55	x <sub>10</sub>	0,58	O/C	0,56
						PV <sub>mikro</sub>	0,57	x <sub>10</sub>	0,56
						Glu	0,56		
						O/C	0,51		
–		Extr	-0,65	A	-0,72	x <sub>kat</sub>	-0,85	A	-0,70
		Rest1	-0,61	x <sub>kat</sub>	-0,72	A	-0,80	x <sub>kat</sub>	-0,68
		x <sub>Fe</sub>	-0,57	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,63	xK	-0,78	Extr	-0,64
		A	-0,54	Rest1	-0,60	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,77	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,62
		HC**	-0,52	Extr	-0,59	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,77	Rest1	-0,61
				x <sub>Fe</sub>	-0,59	x <sub>Fe</sub>	-0,77	x <sub>Fe</sub>	-0,60
				xK	-0,54	Rest1	-0,71	x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,54
				x <sub>(Mg+Ca)</sub>	-0,50	Extr	-0,68	xK	-0,52
						HC**	-0,60	HC**	-0,50
H/C-Atomverhältnis									
$\rho_{rho}$	0,68	Rest1	0,51	x <sub>kat</sub>	0,72	x <sub>kat</sub>	0,80	x <sub>(Na+K)</sub>	0,70
				x <sub>(Na+K)</sub>	0,66	xK	0,79	x <sub>kat</sub>	0,69
				A	0,65	x <sub>(Na+K)</sub>	0,78	Rest1	0,67
				Rest1	0,65	A	0,72	A	0,64
				HC**	0,62	HC**	0,72	HC**	0,61
				xK	0,55	Rest1	0,70	xK	0,60
						x <sub>(Mg+Ca)</sub>	0,68	$\rho_{sch}$	0,51
PV <sub>makro</sub>	-0,72	x <sub>10</sub>	-0,60	$\alpha$ -C	-0,50	x <sub>90</sub>	-0,52	PV <sub>mikro</sub>	-0,61
PV <sub>ges</sub>	-0,71	x <sub>50</sub>	-0,51						
$\epsilon$	-0,70	X <sub>mikro</sub>	-0,51						
PV <sub>mikro</sub>	-0,63								

**Tab. E.27:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C			400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Kohlenstoffgehalt										
ϵ	0,56	–		ψ	0,54	ρ <sub>sch</sub>	0,54	Extr	0,61	
				Extr	0,53			suLIG	0,53	
				ρ <sub>sch</sub>	0,52					
				suLIG	0,51					
ρ <sub>roh</sub>	-0,50	Holo-C**	-0,50	Holo-C**	-0,60	x <sub>K</sub>	-0,53	Holo-C**	-0,63	
Extr	-0,62	Glu	-0,55	alpha-C	-0,66	Holo-C**	-0,56	Glu	-0,72	
		Holo-C	-0,67	Glu	-0,66	Glu	-0,63	Holo-C	-0,77	
		α-C	-0,72	Holo-C	-0,71	Holo-C	-0,73	α-C	-0,78	
						α-C	-0,76			
Wasserstoffgehalt										
ρ <sub>roh</sub>	0,74	–		Rest1	0,63	x <sub>K</sub>	0,73	Rest1	0,68	
				HC**	0,61	HC**	0,64	HC**	0,62	
				Extr	0,59	Rest1	0,64	Extr	0,55	
						Extr	0,56			
PV <sub>ges</sub>	-0,73	x <sub>90</sub>	-0,52	x <sub>90</sub>	-0,60	x <sub>90</sub>	-0,59	PV <sub>ges</sub>	-0,50	
PV <sub>makro</sub>	-0,76	α-C	-0,59	Holo-C	-0,67	Holo-C	-0,62	ϵ	-0,50	
ϵ	-0,78	Holo-C	-0,62	α-C	-0,68	α-C	-0,64	x <sub>90</sub>	-0,52	
								α-C	-0,62	
								Holo-C	-0,64	
Stickstoffgehalt										
N	0,48	N	0,98	N	0,99	N	0,99	N	0,99	
		Extr	0,76	Extr	0,76	x <sub>K</sub>	0,84	Extr	0,77	
		x <sub>K</sub>	0,70	x <sub>K</sub>	0,71	Extr	0,77	x <sub>K</sub>	0,71	
		Rest1	0,56	ρ <sub>sch</sub>	0,58	ρ <sub>roh</sub>	0,63	ρ <sub>sch</sub>	0,62	
		ρ <sub>roh</sub>	0,56	ρ <sub>roh</sub>	0,58	ρ <sub>sch</sub>	0,59	ρ <sub>roh</sub>	0,59	
		ρ <sub>sch</sub>	0,53	Rest1	0,56	Rest1	0,59	Rest1	0,58	
		HC**	0,50			HC**	0,53	HC**	0,51	
–		ϵ	-0,56	ϵ	-0,58	ϵ	-0,61	Holo-C	-0,62	
		Holo-C	-0,55	Holo-C	-0,57	Holo-C	-0,61	ϵ	-0,59	
		α-C	-0,51	α-C	-0,53	α-C	-0,58	α-C	-0,58	
				Glu	-0,50	Glu	-0,51	Glu	-0,53	
Schwefelgehalt										
x <sub>90</sub>	0,59	ρ <sub>sch</sub>	0,55			ρ <sub>sch</sub>	0,53	ρ <sub>sch</sub>	0,56	
						x <sub>K</sub>	0,51			
Sphärizität, mw	-0,51	HC*	-0,50			HC*	-0,54	HC*	-0,54	

**Tab. E.28:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Teer/Öl-Elementarzusammensetzung bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Sauerstoffgehalt									
–		$\alpha$ -C	0,78	Holo-C	0,74	Holo-C	0,76	Holo-C	0,79
		Holo-C	0,78	$\alpha$ -C	0,69	$\alpha$ -C	0,76	$\alpha$ -C	0,76
		Glu	0,63	Glu	0,65	Glu	0,63	Glu	0,67
						x <sub>90</sub>	0,57		
–		Extr	-0,70	Extr	-0,70	x <sub>K</sub>	-0,73	Extr	-0,74
		Rest1	-0,55	$\rho_{sch}$	-0,62	Extr	-0,67	$\rho_{sch}$	-0,60
		HC**	-0,52	Rest1	-0,52	$\rho_{sch}$	-0,60	Rest1	-0,55
						Rest1	-0,56		
						HC**	-0,53		
O/C-Atomverhältnis									
Extr	0,60	Glu	0,62	Holo-C	0,74	$\alpha$ -C	0,77	$\alpha$ -C	0,79
		Holo-C	0,77	$\alpha$ -C	0,70	Holo-C	0,76	Holo-C	0,79
		$\alpha$ -C	0,79	Glu	0,66	Glu	0,64	Glu	0,69
						x <sub>90</sub>	0,57		
–		Extr	-0,67	Extr	-0,68	HC**	-0,54	Extr	-0,71
		HC**	-0,52	$\rho_{sch}$	-0,59	x <sub>K</sub>	-0,71	$\rho_{sch}$	-0,55
		Rest1	-0,52	Rest1	-0,50	Extr	-0,65	Rest1	-0,53
						$\rho_{sch}$	-0,57	HC**	-0,50
						Rest1	-0,56		
H/C-Atomverhältnis									
$\rho_{roh}$	0,67	–		HC**	0,64	x <sub>K</sub>	0,69	Rest1	0,62
Extr	0,64			Rest1	0,62	Rest1	0,62	HC**	0,57
						HC**	0,62		
$\epsilon$	-0,72	–		$\alpha$ -C	-0,56	–		PV <sub>ges</sub>	-0,55
PV <sub>makro</sub>	-0,64			x <sub>90</sub>	-0,55			PV <sub>makro</sub>	-0,51
PV <sub>ges</sub>	-0,61			Holo-C	-0,52			$\epsilon$	-0,50

**Tab. E.29:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten bei 300 bis 700 °C

300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Koksheizwert $H_{U,Koks}$									
–		H/C	0,84	Holo-C**	0,70	Glu	0,77	Glu	0,67
		Holo-C**	0,70	H/C	0,67	Holo-C**	0,69		
		Glu	0,61	Glu	0,65	H/C	0,68		
				$X_{makro}$	0,54	FB	0,57		
						O/C	0,55		
						$X_{mikro}$	0,52		
						HC*	0,51		
Holo-C	-0,58	suLIG	-0,76	suLIG	-0,68	suLIG	-0,56	Extr	-0,52
						$X_{mikro}$	-0,54		
						$H_{U,ES}$	-0,53		
						Extr	-0,51		
Teer/Öl-Heizwert $H_{U,Teer/Öl}$									
$\rho_{rein}$	0,57	–		$x_{Fe}$	0,74	$x_{Fe}$	0,73	$x_{Fe}$	0,51
				$x_{Mg+Ca}$	0,59	$x_{Mg+Ca}$	0,64	$x_{Mg+Ca}$	0,51
				Extr	0,58	A	0,63		
				Rest1	0,54	$x_K$	0,63		
						$x_{kat}$	0,61		
						Extr	0,57		
						$x_{(Na+K)}$	0,54		
						$H_{U,ES}$	0,52		
						Rest1	0,50		
–		–		$\alpha$ -C	-0,67	$\alpha$ -C	-0,64	FB	-0,61
				Holo-C	-0,61	Glu	-0,61	Glu	-0,57
				Glu	-0,55	Holo-C	-0,57	Holo-C**	-0,55
						$x_{10}$	-0,53	$\alpha$ -C	-0,53
								Holo-C	-0,50
Gasheizwert $H_{U,Gas}$									
O/C	0,58	$PV_{mikro}$	0,54	–		–		suLIG	0,50
Xyl	0,50	Holo-C	0,52						
		$PV_{ges}$	0,50						
		$\epsilon$	0,50						
–		Rest1	-0,62	Rest1	-0,60	Rest1	-0,62	H/C	-0,53
		$x_{kat}$	-0,50	HC**	-0,57	$x_K$	-0,55	Holo-C**	-0,52
				$x_K$	-0,57	HC**	-0,52		

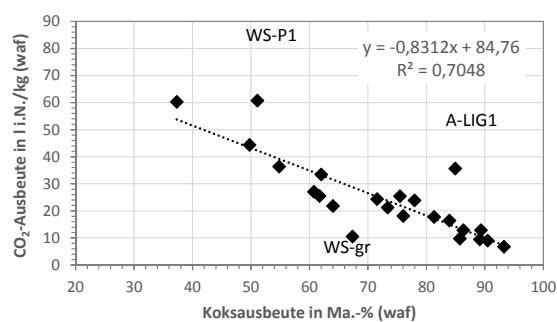
**Tab. E.30:** Koeffizienten nach Spearman ( $r_S \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und der Energieeinbindung in den Produkten sowie der Reaktionsenthalpie bei 300 bis 700 °C

	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C
<b>Energieeinbindung im Koks <math>Q_{Koks}</math></b>									
		H <sub>U,ES</sub>	0,55	H <sub>U,ES</sub>	0,50	suLIG	0,58	suLIG	0,59
		suLIG	0,59	suLIG	0,71				
		$\rho_{sch}$	0,61						
H/C	-0,53	Holo-C**	-0,64	FB	-0,80	FB	-0,73	FB	-0,83
		Glu	-0,54	H/C	-0,74	H/C	-0,61	H/C	-0,69
		FB	-0,52	Holo-C**	-0,62	Holo-C**	-0,56	Holo-C**	-0,58
		Holo-C	-0,52	Glu	-0,52	Glu	-0,53	Glu	-0,53
<b>Energieeinbindung im Teer/Öl <math>Q_{Teer/Öl}</math></b>									
H/C	0,60	FB	0,53	Holo-C**	0,50	x <sub>10</sub>	0,52	FB	0,51
				H/C	0,55	Glu	0,54	Glu	0,57
				Glu	0,60	FB	0,55	x <sub>10</sub>	0,62
				FB	0,69	H/C	0,57		
		x <sub>kat</sub>	-0,56	suLIG	-0,54	–		x <sub>Mg+Ca</sub>	-0,54
		x <sub>(Na+K)</sub>	-0,53	x <sub>kat</sub>	-0,50			x <sub>kat</sub>	-0,53
								x <sub>Fe</sub>	-0,50
<b>Energieeinbindung im Gas <math>Q_{Gas}</math></b>									
O/C	0,50	HC*	0,50	HC	0,50	–		–	
HC*	0,56	O/C	0,55						
Xyl	0,56								
–		–		Rest1	-0,52	–		–	
<b>Reaktionsenthalpie (integraler Wert) <math>\Delta H_{Pyro}</math> (H<sub>O</sub>)</b>									
X <sub>mikro</sub>	0,52	x <sub>10</sub>	0,50	–		–		–	
x <sub>kat</sub>	-0,67	X <sub>makro</sub>	-0,56	–		A	-0,51	HC**	-0,70
x <sub>(Na+K)</sub>	-0,66	x <sub>kat</sub>	-0,53			HC**	-0,51	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,68
X <sub>makro</sub>	-0,57	x <sub>(Na+K)</sub>	-0,51					A	-0,67
A	-0,54	A	-0,50					x <sub>kat</sub>	-0,66
x <sub>K</sub>	-0,52							Rest1	-0,62
								x <sub>K</sub>	-0,53

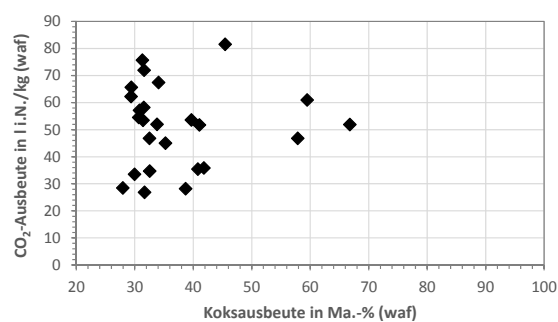
**Tab. E.31:** Koeffizienten nach Pearson ( $\rho \geq |0,5|$ ) für die Korrelation zwischen rohstofflichen Parametern und den Produktheizwerten bei 300 bis 700 °C

300 °C	400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Koksheizwert $H_{U,Koks}$								
–	Holo-C**	0,76	Holo-C**	0,82	Glu	0,64	Glu	0,65
	Glu	0,62	Glu	0,68	Holo-C**	0,63	Holo-C**	0,57
			HC*	0,59	HC*	0,57		
			Xyl	0,51				
–	suLIG	-0,78	suLIG	-0,80	suLIG	-0,57	Extr	-0,53
Teer/Öl-Heizwert $H_{U,Teer/Öl}$								
–	–		Extr	0,61	Extr	0,59	–	
			$\rho_{sch}$	0,55	$x_K$	0,58		
					$\rho_{sch}$	0,50		
–	$\alpha$ -C	-0,57	Holo-C	-0,71	$\alpha$ -C	-0,73	$\alpha$ -C	-0,66
			$\alpha$ -C	-0,63	Holo-C	-0,70	Holo-C	-0,63
			Glu	-0,58	Glu	-0,68	Glu	-0,63
			Holo-C**	-0,51	$x_{90}$	-0,54	Holo-C**	-0,57
					Holo-C**	-0,50		
Gasheizwert $H_{U,Gas}$								
–	–		–		$x_K$	-0,50	–	





a)  $T_{\text{Pyro}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$



b)  $T_{\text{Pyro}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

**Abb. E.1:** Zusammenhang zwischen Koks- und CO<sub>2</sub>-Ausbeute bei Pyrolysetemperaturen von 300 und 400 °C



## F Ergebnisse zur Regression

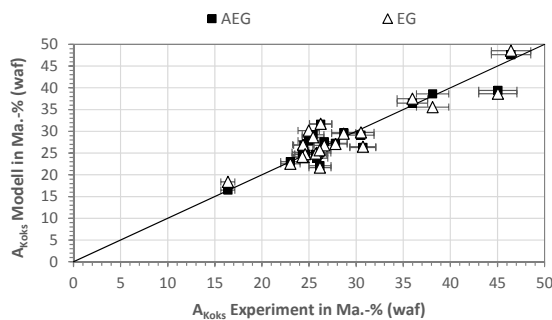
### F.1 Regression der Produktausbeuten

#### Hinweise zur Nutzung von Datensätzen für die Modellbildung

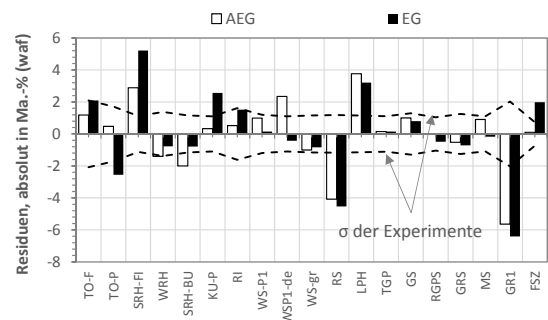
Für Regressionsmodelle, welche bestimmte Rohstoffparameter enthalten, erfolgte die Regression nicht auf Grundlage aller 26 Datensätze, da nicht alle Analysen für jeden Einsatzstoff durchgeführt wurden. Für die folgenden Merkmale wurde eine reduzierte Anzahl an Datensätzen verwendet.

- chemisch-strukturelle Parameter: 22 Datensätze ohne XY, A-LIG
- Schüttdichte: 19 Datensätze ohne WS-P3, MIS, DK, XY, A-LIG, WRH-de, MS-de,
- Partikelgröße: 21 Datensätze ohne XY, A-LIG, WRH-de, WS-P1-de, MS-de
- physikalische Parameter: 25 Datensätze ohne WRH-de

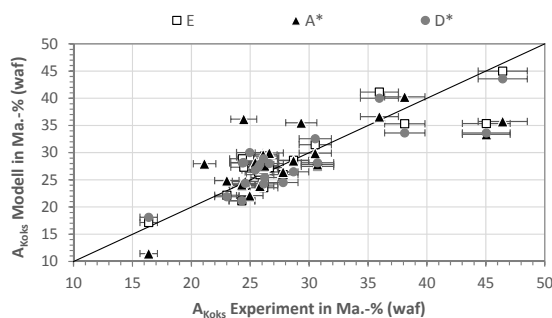
#### Modelle für die Koksausbeute



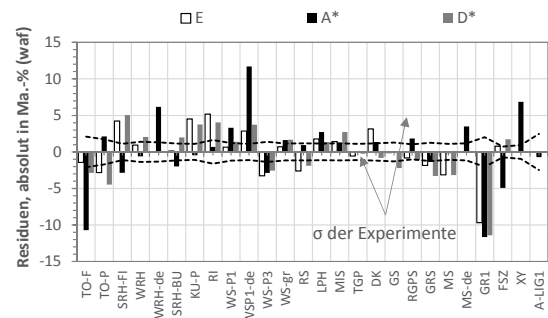
a) Experiment vs. Modell



b) Residuen



c) Experiment vs. Modell



d) Residuen

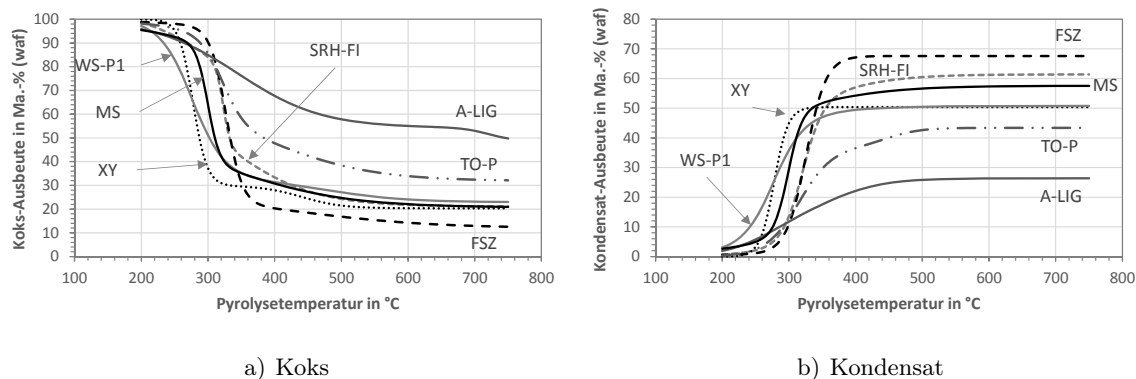
**Abb. F.1:** Paritäts- und Residuendiagramm für die best-Fit-Modelle für  $A_{Koks}^{500^{\circ}C}$  mit drei, zwei und einer Variable

**Tab. F.1:** Gütekriterien alternativer Modelle für  $A_{\text{Koks}}$  bei Pyrolysetemperaturen von 400 bis 700 °C

$T_{\text{Pyro}}$ Variablen	500 °C suLIG-Holo-C	600 °C $x_{(Mg+Ca)}$ -suLIG-Holo-C	700 °C suLIG-Holo-C
<i>Gütekriterien der Regressionsmodelle</i>			
Datensätze	22	22	22
MAE in Ma.-% (waf)	2,1±2,0	0,9±1,0	1,5±1,1
$\hat{\epsilon}_{\min}$ in Ma.-% (waf)	0,03 WSgr	-0,03 WS-P3	-0,03 MIS
$\hat{\epsilon}_{\max}$ in Ma.-% (waf)	-9,50 WSgr	-3,98 WS-P3	3,87 MIS
MAPE in %	7,0	3,7	6,7
$R^2$ in %	82,3	94,2	87,4
<i>Koeffizienten der Regressionsmodelle</i>			
Konstante $x_0$	26,9418	21,5737	24,7691
$x_{(Mg+Ca)}$	–	0,000245997	–
suLIG	0,391424	0,295657	0,271783
Holo-C	-0,132097	-0,0836808	-0,128821

**Tab. F.2:** Gütekriterien nichtlinearer Modelle für  $A_{\text{Koks}}$  mit einer Variable bei Pyrolysetemperaturen von 400 bis 700 °C

$T_{\text{Pyro}}$ Modelltyp	400 °C $y = e^{(x_0 + x_1 \cdot (\text{Holo-C}^{**})^2)}$	500 °C	600 °C $y = \sqrt{x_0 + x_1 \cdot \ln(\text{Holo-C}^{**})}$	700 °C
<i>Gütekriterien der Regressionsmodelle</i>				
Datensätze	22	22	22	22
MAE in Ma.-% (waf)	3,5±3,3	2,4±2,1	1,6±1,6	1,9±1,4
$\hat{\epsilon}_{\min}$ in Ma.-% (waf)	0,00 LPH	0,05 SRH-BU	0,00 RGPS	0,00 LPH
$\hat{\epsilon}_{\max}$ in Ma.-% (waf)	-12,4 GR1	-9,8 GR1	-5,5 GR1	4,5 WS-P1-de
MAPE in %	9,6	8,1	6,2	8,5
$R^2$ in %	74,5	79,9	83,8	84,4
<i>Koeffizienten der Regressionsmodelle</i>				
Konstante $x_0$	4,23018	3,93834	6441,24	6013,23
Holo-C <sup>**</sup>	-0,000127807	-0,00011677	-1360,37	-1275,29



**Abb. F.2:** Ausbeuten für Koks und Kondensat, gesamt in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Biomassen (nach Gl. 5.1 berechnet)

### Modelle für die Kondensatausbeute

**Tab. F.3:** Gütekriterien und Koeffizienten der best-Fit-Regressionsmodelle für  $A_{\text{Kond}}$  bei 400, 500, 600 und 700 °C

$T_{\text{Pyro}}$	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Variablen	H/C–Holo-C–Glu	nach Gl. (6.6)	$x_{\text{kat}}\text{--suLIG}$	$x_{\text{kat}}\text{--suLIG--}\alpha\text{-C}$
Datensätze	22	22	22	22
<i>Gütekriterien der Regressionsmodelle</i>				
MAE in Ma.-% (waf)	$3,7 \pm 2,5$	$1,9 \pm 1,2$	$2,7 \pm 2,4$	$2,6 \pm 2,0$
$\hat{\epsilon}_{\min}$ in Ma.-% (waf)	-0,43	-0,25	0,28	-0,09
	MS	RS	GS	RGPS
$\hat{\epsilon}_{\max}$ in Ma.-% (waf)	-8,31	-4,74	-8,06	-7,39
	WS-P3	WS-P1-de	WS-P1-de	WS-P1-de
MAPE in %	8,0	3,4	5,0	4,8
$R^2$ in %	77,0	90,2	65,7	74,1
<i>Koeffizienten der Regressionsmodelle</i>				
Konstante $x_0$	1,46871	112,451	64,8535	58,5018
H/C	20,5925	23,6749		
$x_{\text{kat}}$		-0,000175	-0,00016111	-9,59221E-05
suLIG		-1,06312	-0,33192	-0,292779
Holo-C	0,184332	0,160364		
$\alpha\text{-C}$				0,124565
Holo-C**		-1,13098		
Glu	0,246475	0,223042		

**Tab. F.4:** Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer Regressionsmodelle für  $A_{\text{Kond}}$  bei 500 °C

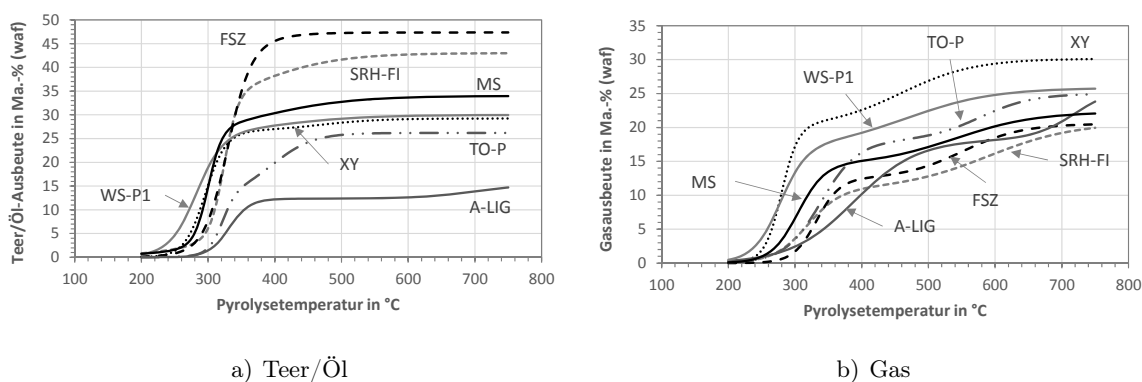
Variablen	H/C- $x_{\text{kat}}$ - $\alpha$ -C	H/C- $x_{\text{kat}}$	H/C- $x_{\text{kat}}$ -Glu	$x_{\text{kat}}$ -suLIG
Datensätze	22	26	22	22
<i>Gütekriterien der Regressionsmodelle</i>				
MAE in Ma.-% (waf)	2,4±1,7	2,6±2,3	2,6±1,6	2,7±1,9
$\hat{\epsilon}_{\min}$ in Ma.-% (waf)	-0,12	-0,02	0,19	0,20
	RI	GR1	RI	RGPS
$\hat{\epsilon}_{\max}$ in Ma.-% (waf)	-7,17	8,61	-5,32	8,28
	WS-P1-de	TO-F	WS-P1-de	TO-P
MAPE in %	4,5	5,1	4,8	5,1
R <sup>2</sup> in %	83,1	84,4	83,1	78,4
<i>Koeffizienten der Regressionsmodelle</i>				
Konstante $x_0$	6,43417	10,0784	11,9553	67,5738
H/C	33,1495	33,4895	28,558	–
$x_{\text{kat}}$	-0,000182128	-0,000188034	-0,000181381	-0,000221195
suLIG	–	–	–	-0,401287
$\alpha$ -C	0,115372	–	–	–
Glu	–	–	0,135108	–

**Tab. F.5:** Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer Regressionsmodelle für  $A_{\text{Kond}}$  bei 400 und 700 °C

T <sub>Pyro</sub>	400 °C			700 °C		
Variablen	Glu <sup>a</sup>	Holo-C-Glu	Holo-C-Glu	suLIG-alpha-C	Glu <sup>b</sup>	Holo-C <sup>**c</sup>
Datensätze	22	22	19	22	22	22
<i>Gütekriterien der Regressionsmodelle</i>						
MAE in Ma.-% (waf)	4,1±3,8	4,14±2,7	2,6±1,5	2,8±2,1	3,0±3,5	3,2±2,8
$\hat{\epsilon}_{\min}$ in Ma.-% (waf)	0,00	0,15	-0,21	-0,04	0,00	0,00
	RS	RGPS	LPH	WRH	WRH, FSZ	TO-F, MS
$\hat{\epsilon}_{\max}$ in Ma.-% (waf)	-16,46	-10,75	-5,53	-8,93	-15,18	-9,31
	DK	DK	SRH-FI	WS-P1-de	DK	WS-P1-de
MAPE in %	8,4	9,1	4,1	5,2	5,4	5,8
R <sup>2</sup> in %	67,5	71,8	81,0	69,6	55,1	68,1
<i>Koeffizienten der Regressionsmodelle</i>						
Konstante $x_0$	13,7654	27,8798	35,7809	55,0586	3,50976	0,0115629
suLIG	–	–	–	-0,276999	–	–
Holo-C	–	0,175024	0,144964	–	–	–
$\alpha$ -C	–	–	–	0,169947	–	–
Holo-C <sup>**</sup>	–	–	–	–	–	0,518735
Glu	6,19207	0,351517	0,265864	–	0,0787342	–

<sup>a</sup>  $y = x_0 + x_1 \cdot \sqrt{Glu}$ ; <sup>b</sup>  $y = e^{x_0 + x_1 \cdot \sqrt{Glu}}$ ; <sup>c</sup>  $y = 1/(x_0 + \frac{x_1}{\text{Holo-C}^{**}})$

## Modelle für die Teer/Öl-Ausbeute

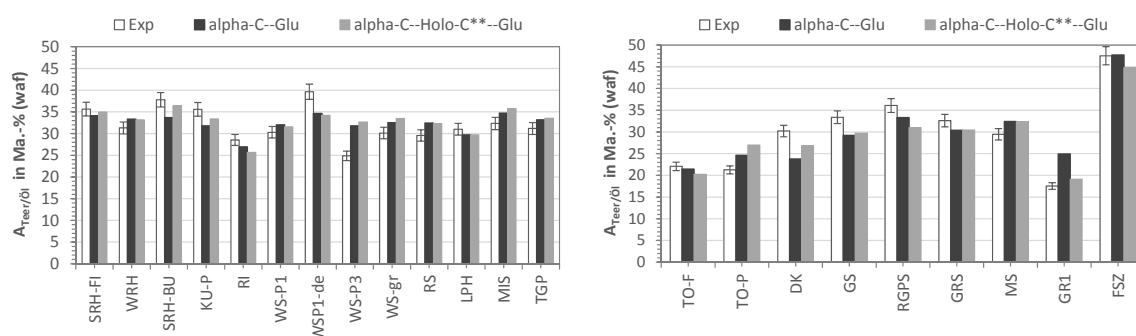


**Abb. F.3:** Ausbeuten für Gas und Teer/Öl in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Biomassen (nach Gl. 5.1 berechnet)

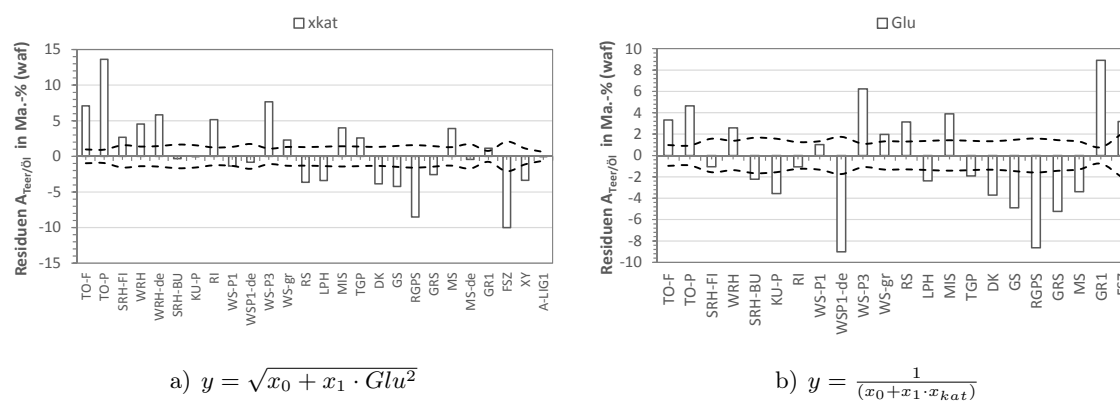
**Tab. F.6:** Gütekriterien und Koeffizienten alternativer linearer und nichtlinearer Regressionsmodelle für  $A_{\text{Teer/Öl}}$  bei 400 und 700 °C

$T_{\text{pyro}}$	400 °C			400 °C		700 °C
Modelltyp	linear			$x_{kat}^a$	Glu <sup>b</sup>	Glu <sup>c</sup>
Datensätze	22	22	22	26	22	22
Gütekriterien der Regressionsmodelle						
MAE in Ma.-% (waf)	3,0±1,7	3,1±1,9	3,0±2,1	4,0±3,2	3,9±2,4	3,3±3,2
$\hat{\epsilon}_{min}$ in Ma.-% (waf)	-0,69	0,16	-0,22	0,00	1,01	0,00
	SRH-FI	FSZ	SRH-FI	FSZ	WS-P1	WS-gr
$\hat{\epsilon}_{max}$ in Ma.-% (waf)	7,79	7,36	-8,68	13,62	-9,02	-10,05
	WS-P3	GR1	DK	TO-P	WS-P1-de	DK
MAPE in %	10,1	10,9	10,4	13,7	13,5	9,7
R <sup>2</sup> in %	70,5	67,2	68,7	70,2	62,9	50,2
Koeffizienten der Regressionsmodelle						
Konstante $x_0$	16,036	19,9695	18,666	0,0255867	643,819	716,375
$x_{kat}$	-0,000127024	—	-0,000102349	3,75638E-07	—	—
Holo-C	—	—	0,123271	—	—	—
$\alpha$ -C	0,134074	0,14558	—	—	—	—
Glu	—	0,202199	0,215563	—	0,274181	0,296823
Holo-C**	0,186981	—	—	—	—	—

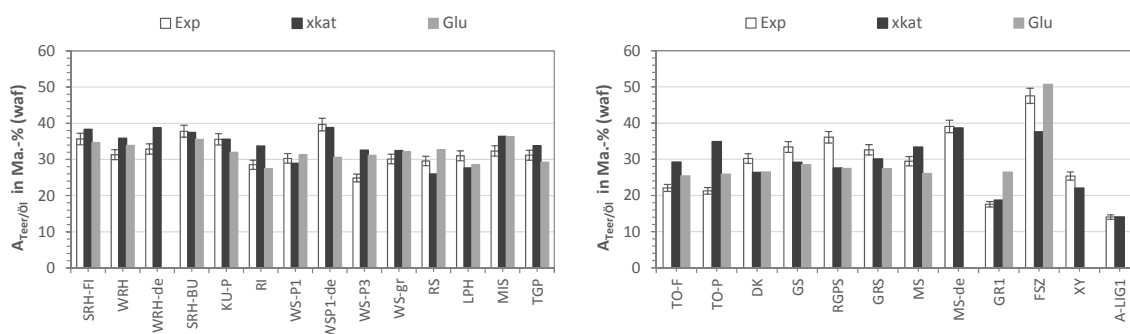
$$^a y = \frac{1}{(x_0 + x_1 \cdot x_{kat})}; \quad ^b y = \sqrt{x_0 + x_1 \cdot Glu^2}; \quad ^c y = \sqrt{x_0 + x_1 \cdot Glu^2}$$



**Abb. F.4:** Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der über Gl. (6.8) bzw. Gl. (6.9) berechneten Werte für die Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C



**Abb. F.5:** Residuendiagramme für die 1-Variablenmodelle mit  $x_{kat}$  und Glu für die Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C



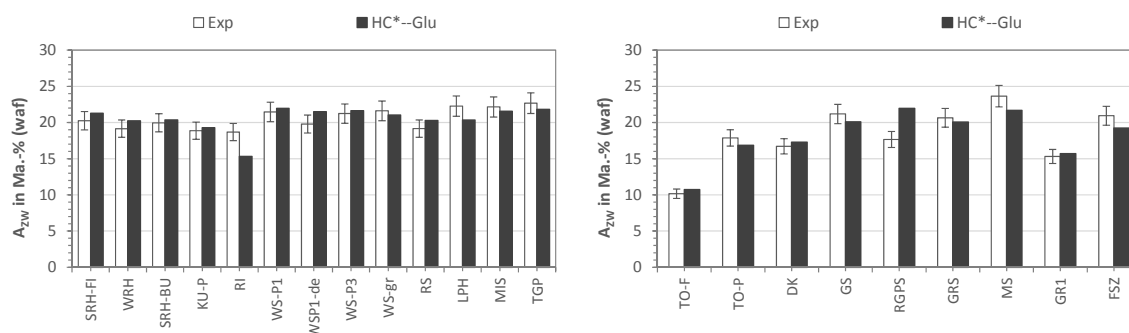
**Abb. F.6:** Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der mit den Ein-Variablen-Modellen berechneten Werte für die Teer/Öl-Ausbeute bei 400 °C

## Modelle für die Zersetzungswasserausbeute

**Tab. F.7:** Gütekriterien der Modelle für  $A_{ZW}$  bei Pyrolysetemperaturen von 400 bis 700 °C

$T_{Pyro}$	400 °C	500 °C		600 °C	700 °C	
Variablen	Holo-C** <sup>a</sup>	Holo-C**–HC*	suLIG–HC*	HC*–Glu <sup>b</sup>	Holo-C** <sup>c</sup>	HC* <sup>d</sup>
Datensätze	22	22	22	22	22	22
Gütekriterien der Regressionsmodelle						
MAE in Ma.-% (waf)	2,0±1,8	1,5±1,6	1,7±1,6	1,2±1,0	1,6±1,6	1,3±1,2
$\hat{\epsilon}_{min}$ in Ma.-% (waf)	0,00	0,07	0,04	0,40	0,00	0,00
	WS-P3	GR1	WS-gr	SRH-BU	MS	MIS
$\hat{\epsilon}_{max}$ in Ma.-% (waf)	-7,68	5,79	5,78	4,29	5,57	3,67
	RI	RGPS	RGPS	RGPS	RGPS	RGPS
MAPE in %	11,9	9,9	10,6	6,7	8,9	7,3
R <sup>2</sup> in %	70,6	65,4	62,3	85,4	66,7	83,1
Koeffizienten der Regressionsmodelle						
Konstante $x_0$	3,97813	3,3029	18,5767	0,0453751	0,0128185	0,0374186
suLIG	–	–	-0,163021	–	–	–
Holo-C**	-74,4322	0,167801	–	–	2,56499	–
HC*	–	0,211689	0,243562	0,220122	–	0,224122
Glu	–	–	–	-0,000215534	–	–

<sup>a</sup>  $y = e^{(x_0 + \frac{x_1}{Holo-C^{**}})}$ ; <sup>b</sup>  $y = 1/(x_0 + \frac{x_1}{HC^*} + x_2 \cdot Glu)$ ; <sup>c</sup>  $y = 1/(x_0 + \frac{x_1}{Holo-C^{**}})$ ; <sup>d</sup>  $y = 1/(x_0 + \frac{x_1}{HC^*})$



**Abb. F.7:** Gegenüberstellung der experimentellen bestimmten und der über Gl. (6.10) berechneten Werte für die Zersetzungswasserausbeute bei 600 °C

**Tab. F.8:** Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Koks- und Gasausbeute bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung <sup>a</sup>	Nr.	R <sup>2</sup> in %	MAE <sup>b</sup>	Bemerkungen
A <sub>Koks</sub> <sup>c</sup>	400 °C	$= 37,6745 - 31,9054 \cdot \text{O/C} + 0,0273263 \cdot \rho_{sch} + 0,34222 \cdot \text{suLIG}$ $= \exp(4,23018 - 0,000127807 \cdot (\text{Holo-C}^{**})^2)$	F.1	89,2	2,4±2,0	Unterbestimmung bei XY, RS, WS-P1, WS-gr
			F.2	74,5	3,5±3,3	
	500 °C	$= 71,7308 - 0,459395 \cdot \text{FB} - 0,463964 \cdot \text{Holo-C} + 0,441853 \cdot \alpha\text{-C} - 0,304303 \cdot \text{Glu}$ $= 26,9418 + 0,391424 \cdot \text{suLIG} - 0,132097 \cdot \text{Holo-C}$ $= \exp(3,93834 - 0,00011677 \cdot (\text{Holo-C}^{**})^2)$	F.3	93,7	1,2±1,4	
			F.4	82,3	2,1±2,0	
			F.5	79,9	2,4±2,1	
600 °C	$= 71,7308 - 0,429786 \cdot \text{FB} + 0,000141508 \cdot x_{(Mg+C_a)} - 0,354446 \cdot \text{Holo-C} + 0,356929 \cdot \alpha\text{-C} - 0,210593 \cdot \text{Glu}$ $= 21,5737 + 0,000245997 \cdot x_{(Mg+C_a)} + 0,295657 \cdot \text{suLIG} - 0,0836808 \cdot \text{Holo-C}$ $= \sqrt{6441,24 - 1360,29 \cdot \ln(\text{Holo-C}^{**})}$	F.6	97,7	0,7±0,6		
		F.7	94,2	0,9±1,0		
		F.8	83,8	1,6±1,6		
		700 °C	$= 59,4021 - 0,281001 \cdot \text{FB} - 0,291482 \cdot \text{Holo-C} + 0,231774 \cdot \alpha\text{-C} - 0,217982 \cdot \text{Glu}$ $= 24,7691 + 0,271783 \cdot \text{suLIG} - 0,128821 \cdot \text{Holo-C}$ $= \sqrt{6013,23 - 1275,29 \cdot \ln(\text{Holo-C}^{**})}$	F.9	94,6	1,0±0,7
				F.10	87,4	1,5±1,1
A <sub>Gas</sub> <sup>c</sup>	500 °C	$= \frac{1}{0,103467 - 0,0052868 \cdot \ln(x_{(N_a+K)})}$ $= \frac{1}{0,0935124 - 0,0042521 \cdot \ln(x_K)}$ $= 1/\left(0,0935124 - \frac{0,0042521}{x_{kat}}\right)$	F.11	84,4	1,9±1,4	
			F.12	61,9	1,9±1,7	
			F.13a	52,4	2,0±1,8	
			F.13b	68,8	1,8±2,0	
			F.14	70,6	2,0±1,8	
A <sub>Zw</sub> <sup>c</sup>	400 °C	$= \exp\left(3,97813 - \frac{74,4322}{\text{Holo-C}^{**}}\right)$	F.15a	65,4	1,5±1,6	
			F.15b	62,3	1,7±1,6	
			F.16	68,5	1,7±1,4	
	600 °C	$= 1/\left(0,0453751 + \frac{0,220122}{\text{HC}^{**}}\right) - 0,000215534 \cdot \text{Glu}$ $= 1/\left(0,0128185 - \frac{2,56499}{\text{Holo-C}^{**}}\right)$	F.17	85,4	1,2±1,0	
			F.18	66,7	1,6±1,6	
700 °C	$= 1/\left(0,0374186 + \frac{0,224122}{\text{HC}^{**}}\right)$	F.19	83,1	1,3±1,2		

<sup>a</sup> Variablen in Ma.-% (waf) bzw. Elementgehalte wie x<sub>kat</sub>, x<sub>(Na+K)</sub> usw. in mg/kg (wf); <sup>b</sup> Angabe in der Einheit des Parameters; <sup>c</sup> Angabe in Ma.-% (waf)



Tab. F.9: Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Kondensat-, Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeute bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung <sup>a</sup>	Nr.	R <sup>2</sup> in %	MAE <sup>b</sup>	Bemerkungen
A <sub>Kond</sub> <sup>c</sup>	400 °C	= 1,46871 + 20,5925 · H/C + 0,184332 · Holo-C + 0,246475 · Glu	F.20	77,0	3,7±2,5	
		= 13,7654 + 6,19207 · √Glu	F.21	67,5	4,1±3,8	
		= 27,8798 + 0,175024 · Holo-C + 0,351517 · Glu	F.22	71,8	4,1±2,7	
	500 °C	= 112,451 + 23,6749 · H/C − 0,000175 · x <sub>kat</sub> − 1,06312 · sULIG + 0,160364 · Holo-C − 1,13098 · Holo-C** + 0,223042 · Glu	F.23	90,2	1,9±1,2	
		= 10,0784 + 33,4895 · H/C − 0,000188034 · x <sub>kat</sub>	F.24	84,4	2,6±2,3	
		= 6,43417 + 33,1495 · H/C − 0,000182128 · x <sub>kat</sub> + 0,115372 · α-C	F.25	83,1	2,4±1,7	
		= 11,9553 + 28,558 · H/C − 0,000181381 · x <sub>kat</sub> + 0,135108 · Glu	F.26	83,1	2,6±1,6	
		= 67,5738 − 0,000221195 · x <sub>kat</sub> − 0,401287 · sULIG	F.27	78,4	2,7±1,9	
	600 °C	= 64,8535 − 0,00016111 · x <sub>kat</sub> − 0,33192 · sULIG	F.28	65,7	2,7±2,4	
	700 °C	= 55,5018 − 9,59221 · 10 <sup>−5</sup> · x <sub>kat</sub> − 0,292779 · sULIG + 0,124565 · α-C	F.29	74,1	2,6±2,0	
		= 35,7809 + 0,144964 · Holo-C + 0,265864 · Glu	F.30	81,0	2,6±1,5	
		= 55,0586 − 0,276999 · sULIG + 0,169947 · α-C	F.31	69,6	2,8±2,1	
		= exp <sup>(3,50976+0,0787342·√Glu)</sup>	F.32	55,1	3,0±3,5	
		= 1/(0,0115629 + <sup>0,518735</sup> <sub>Holo-C**</sub> )	F.33	68,1	3,2±2,8	
A <sub>Teer/Öl</sub> <sup>c</sup>	400 °C	= 16,036 − 0,000127024 · x <sub>kat</sub> + 0,134074 · α-C + 0,186981 · Holo-C**	F.34	70,5	3,0±1,7	
		= 19,9695 + 0,14558 · α-C + 0,202199 · Glu	F.35	67,2	3,1±1,9	
		= 18,666 − 0,000102349 · x <sub>kat</sub> + 0,123271 · Holo-C + 0,215563 · Glu	F.36	68,7	3,0±2,1	
		= 1/(0,0255867 + 0,000000375638 · x <sub>kat</sub> )	F.37	67,2	4,0±3,2	
		= √643,819 + 0,274181 · Glu <sup>2</sup>	F.38	62,9	3,9±2,4	
	500 °C	= 1/(0,0265882 + 3,64 · 10 <sup>−12</sup> · x <sub>kat</sub> <sup>2</sup> )	F.39	87,5	3,6±2,8	
	700 °C	= √716,375 + 0,296823 · Glu <sup>2</sup>	F.40	50,2	3,3±3,2	

<sup>a</sup> Variablen in Ma.-% (wat) bzw. Elementgehalte wie x<sub>kat</sub>, x<sub>(Nα+K)</sub> usw. in mg/kg (wf); <sup>b</sup> Angabe in der Einheit des Parameters; <sup>c</sup> Angabe in Ma.-% (wat)

## F.2 Regression der Produkteigenschaften

Tab. F.10: Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung verschiedener Teer-/Öl-Eigenschaften (1)

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung <sup>a</sup>	Nr.	R <sup>2</sup> in %	MAE <sup>b</sup>	Bemerkungen
C <sup>c</sup>	400 °C	$= \sqrt{4933 \cdot 56 - 196 \cdot 614 \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}}$	F.41	68,7	1,7±1,5	
	500 °C	$= \sqrt{6455 \cdot 27 - 615 \cdot 676 \cdot \ln \text{Holo-C}}$	F.42	55,4	1,5±0,9	
	600 °C	$= 67 \cdot 6083 + 0 \cdot 139145 \cdot A - 0 \cdot 089498 \cdot \text{Holo-C}$	F.43	74,1	1,4±0,9	
	700 °C	$= 71 \cdot 9594 - 0 \cdot 0890055 \cdot \text{Holo-C} - 0 \cdot 0806847 \cdot \text{Glu}$	F.44	73,7	1,4±1,1	
H <sup>c</sup>	300 °C	$= \sqrt{200 \cdot 7 - 45 \cdot 8825 \cdot \ln \epsilon}$	F.45	68,6	1,0±0,8	
	500 °C	$= 9 \cdot 75122 - 4 \cdot 81853 \cdot 10^{-5} \cdot x_{kat} + 0 \cdot 00011348 \cdot x_K - 0 \cdot 0367416 \cdot \text{Holo-C}$ $= \frac{1}{0 \cdot 237099 - 0 \cdot 115998 \cdot \ln x_{kat}}$	F.46 F.47	69,9 66,9	0,5±0,3 0,6±0,8	
	600 °C	$= 8 \cdot 71793 - 0 \cdot 00011348 \cdot x_{(N_a+K)} + 0 \cdot 000492788 \cdot x_K - 0 \cdot 02131 \cdot \text{Holo-C}$ $= \frac{1}{0 \cdot 230339 - 0 \cdot 0111056 \cdot \ln x_{kat}}$	F.48 F.49	74,1 81,6	0,3±0,3 0,3±0,4	
	700 °C	$= 9 \cdot 62848 - 5 \cdot 13841 \cdot 10^{-5} \cdot x_{kat} + 0 \cdot 000124301 \cdot x_K - 0 \cdot 0321563 \cdot \text{Holo-C}$ $= \frac{1}{0 \cdot 219755 - 0 \cdot 0101863 \cdot \ln x_{kat}}$	F.50 F.51	73,7 72,3	0,4±0,3 0,5±0,4	
O <sup>c</sup>	400 °C	$= 4 \cdot 97516 + 41 \cdot 7348 \cdot O/C - 0 \cdot 15304 \cdot \text{Rest1}$ $= \sqrt{193 \cdot 956 + 128 \cdot 042 \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}}$	F.52 F.53	72,0 66,4	2,3±1,7 2,4±2,3	
	500 °C	$= 19 \cdot 7387 - 0 \cdot 000258091 \cdot x_{(N_a+K)} + 0 \cdot 162164 \cdot \text{Holo-C}$ $= \frac{1}{0 \cdot 030568 + 4 \cdot 17 \cdot 10^{-7} \cdot x_{kat}}$	F.54 F.55	74,7 63,8	2,0±1,6 2,6±2,5	
	600 °C	$= 34 \cdot 2255 - 0 \cdot 116746 \cdot x_{kat} + 0 \cdot 118159 \cdot x_{(N_a+K)} + 0 \cdot 117194 \cdot x_{(M_g+C_a)} - 0 \cdot 00199746 \cdot x_K +$ $0 \cdot 11524 \cdot x_{Fe} - 0 \cdot 0343025 \cdot \text{PV}_{\text{mikro}} - 0 \cdot 364254 \cdot \text{Extr}$	F.56	93,1	1,7±0,8	
		$= 21 \cdot 391 - 0 \cdot 000349386 \cdot x_{kat} + 0 \cdot 000454402 \cdot x_{(M_g+C_a)} + 0 \cdot 132728 \cdot \text{Holo-C}$ $= 34 \cdot 8813 - 0 \cdot 0717921 \cdot \sqrt{x_{kat}}$	F.57 F.58	85,7 69,7	1,5±1,2 2,1±2,0	
	700 °C	$= 15 \cdot 471 - 0 \cdot 000277413 \cdot x_{(N_a+K)} + 0 \cdot 206712 \cdot \text{Holo-C}$	F.59	78,6	2,1±1,7	
H <sub>U</sub> <sup>d</sup>	600 °C	$= 29117 \cdot 3 + 0 \cdot 02727922 \cdot x_K - 35 \cdot 6947 \cdot \text{Holo-C} - 38 \cdot 3913 \cdot \text{Glu}$ $= 27914 \cdot 1 - 0 \cdot 224513 \cdot x_{(M_g+C_a)} + 0 \cdot 128742 \cdot x_{kat} - 59 \cdot 0302 \cdot \text{Glu}$	F.60 F.61	71,3 70,1	801±492 808±517	

<sup>a</sup> Variablen in Ma.-% (waf) bzw. Elementgehalte wie x<sub>kat</sub>, x<sub>(N<sub>a</sub>+K)</sub> usw. in mg/kg (wf); <sup>b</sup> Angabe in der Einheit des Parameters; <sup>c</sup> Angabe in Ma.-% (waf); <sup>d</sup> Angabe in kJ/kg (waf)

**Tab. F.11:** Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung verschiedener Teer/Öl-Eigenschaften (2)

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung <sup>a</sup>	Nr.	R <sup>2</sup> in %	MAE <sup>b</sup>	Bemerkungen
N <sup>c</sup>	400 °C	$= -0,198094 + 0,000035845 \cdot x_{(Mg+Ca)} - 0,000113541 \cdot x_{Fe} + 1,49945 \cdot N$	F.62	98,4	0,18±0,13	
		$= \sqrt{-0,078715 + 2,22298 \cdot N^2}$	F.63	98,3	0,28±0,26	x <sub>N,ES</sub> ≥ 0,2 Ma.-% (waf)
		$= -0,0245123 + 0,000024098 \cdot x_{(Mg+Ca)} - 8,21937 \cdot 10^{-5} \cdot x_{Fe} - 0,0431234 \cdot$ Extr $- 0,00835678 \cdot \text{Rest1} + 1,82006 \cdot N$	F.64	99,5	0,11±0,08	
	500 °C	$= -0,177032 + 3,67428 \cdot 10^{-5} \cdot x_{(Mg+Ca)} - 8,90635 \cdot 10^{-5} \cdot x_{Fe} + 1,62719 \cdot N$	F.65	99,1	0,16±0,09	
		$= \sqrt{-0,105311 + 2,81968 \cdot N^2}$	F.66	99,1	0,27±0,20	x <sub>N,ES</sub> ≥ 0,2 Ma.-% (waf)
		$= 0,00811024 + 4,08244 \cdot 10^{-5} \cdot x_K + 1,42466 \cdot N$	F.67	99,3	0,13±0,11	
	600 °C	$= -0,00769232 + 1,69231 \cdot N^2$	F.68	97,6	0,22±0,21	
		$= -0,126449 + 3,85121 \cdot 10^{-5} \cdot x_{(Mg+Ca)} + 1,85228 \cdot N$	F.69	99,2	0,16±0,13	
		$= -0,0666805 + 1,91701 \cdot N^2$	F.70	98,4	0,21±0,24	
H/C	600 °C	$= 1,3862 - 7,003 \cdot 10^{-5} \cdot x_{(Na+K)} + 7,9581 \cdot 10^{-5} \cdot x_K + 0,0032532$	F.71	67,5	0,06±0,04	
		$= \frac{1}{1,03443 - 0,0386218 \cdot \ln(x_{kat})}$	F.72	67,5	0,06±0,06	
		$= 1,30362 + 6,637 \cdot 10^{-6} \cdot x_K + 0,00308485 \cdot \text{HC}^{**}$	F.73	55,1	0,07±0,04	
		$= 1,38248 + 6,7918 \cdot 10^{-6} \cdot x_K + 0,00340292 \cdot \text{Rest1}$	F.74	58,0	0,07±0,04	
O/C	400 °C	$= 0,0618289 + 0,340172 \cdot O/C + 0,0026323 \cdot \alpha \cdot C$	F.75	69,3	0,04±0,02	
		$= \left(1,03907 - \frac{0,270192}{\alpha \cdot C}\right)^2$	F.76	76,1	0,05±0,04	
		$= 0,221804 - 3,38933 \cdot 10^{-6} \cdot x_{(Na+K)} + 0,00228206 \cdot \text{Holo-C}$	F.77	72,3	0,06±0,04	
	600 °C	$= 0,209091 - 4,03408 \cdot 10^{-6} \cdot x_{(Na+K)} + 0,00239494 \cdot \text{Holo-C}$	F.78	81,1	0,06±0,04	
		$= 0,238691 - 4,99575 \cdot 10^{-6} \cdot x_{kat} + 6,91943 \cdot 10^{-6} \cdot x_{(Mg+Ca)} + 0,00196056 \cdot$ Holo-C	F.79	83,2	0,02±0,02	
		$= \sqrt{0,150205 - 0,032815 \cdot \ln \alpha \cdot C}$	F.80	64,0	0,03±0,04	
	700 °C	$= 0,15728 - 3,52704 \cdot 10^{-6} \cdot x_{(Na+K)} + 0,000293957 \cdot \text{Holo-C}$	F.81	76,5	0,03±0,02	

<sup>a</sup> Variablen in Ma.-% (waf) bzw. Elementgehalte wie x<sub>kat</sub>, x<sub>(Na+K)</sub> usw. in mg/kg (wf); <sup>b</sup> Angabe in der Einheit des Parameters; <sup>c</sup> Angabe in Ma.-% (waf); <sup>d</sup> Angabe in %

Tab. F.12: Übersicht zu Regressionsgleichungen für die Beschreibung der verschiedenen Koksseigenschaften

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung <sup>a</sup>	Nr.	R <sup>2</sup> in %	MAE <sup>b</sup>	Bemerkungen
FB <sup>c</sup>	600 °C	$= 24,2969 - 16,7612 \cdot O/C + 0,000229893 \cdot x_{kat}$	F.82	77,7	1,9±1,4	
	700 °C	$= 8,88613 + 0,000425508 \cdot x_{kat} - 0,000363862 \cdot x_{(N_a+K)}$	F.83	86,3	1,3±0,9	max. Residuen bei XY, A-LIG
H <sup>c</sup>	400 °C	$= 4,62624 + 3,25614 \cdot 10^{-5} \cdot x_K - 0,0127361 \cdot \epsilon$	F.84	63,4	0,23±0,22	
	N <sup>c</sup>	$= 0,0531392 + 0,109718 \cdot E_{\text{extr}} + 1,09027 \cdot N$ $= \left(0,0298272 + 1,20526 \cdot \sqrt{N}\right)^2$	F.85 F.86	92,3 92,9	0,33±0,30 0,34±0,37	
	500 °C	$= 0,0997585 + 0,107393 \cdot E_{\text{extr}} + 1,06493 \cdot N$ $= \left(0,0638092 + 1,1683 \cdot \sqrt{N}\right)^2$	F.87 F.88	91,1 91,8	0,35±0,32 0,35±0,38	
	600 °C	$= 0,0764721 + 0,119114 \cdot E_{\text{extr}} + 1,03583 \cdot N$ $= -1,05858 + 2,94255 \cdot \sqrt{N}$	F.89 F.90	99,3 91,3	0,33±0,31 0,31±0,35	
	700 °C	$= 0,0953592 + 0,0898216 \cdot E_{\text{extr}} + 1,03711 \cdot N$ $= \sqrt{0,162896 + 1,54703 \cdot N^2}$	F.91 F.92	94,1 94,6	0,28±0,23 0,31±0,35	
E <sub>koks</sub> <sup>d</sup>	500 °C	$= \sqrt{40384,2 - 8728,77 \cdot \ln FB}$	F.93	78,1	2,8±2,5	
	600 °C	$= 91,1394 - 0,653753 \cdot FB + 0,179022 \cdot \text{sulLIG}$	F.94	86,1	1,7±1,1	
		$= \sqrt{-6051,4 + \frac{639233}{FB}}$	F.95	85,6	2,2±2,6	
		$= \sqrt{1018,11 + 33,1371 \cdot \text{sulLIG}}$	F.96	77,4	2,5±1,6	
	700 °C	$= \sqrt{-5235 + \frac{512180}{FB}}$	F.97	85,8	2,3±2,1	

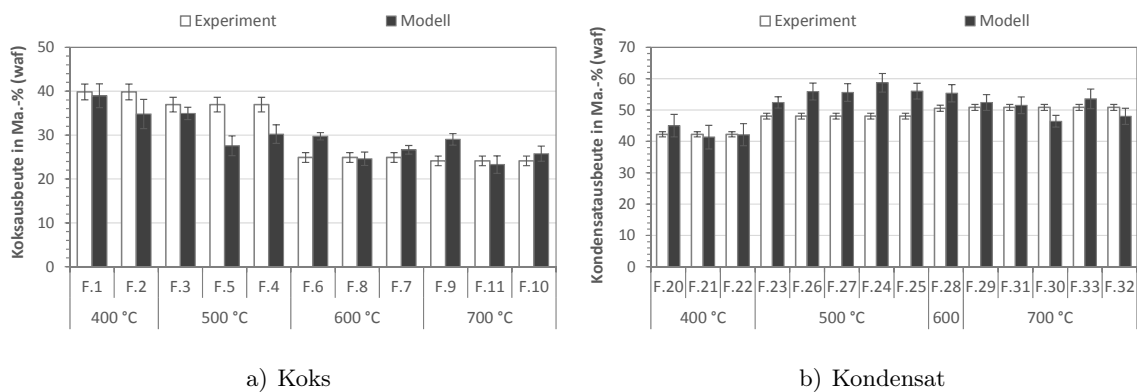
<sup>a</sup> Variablen in Ma.-% (waf) bzw. Elementgehalte wie x<sub>kat</sub>, x<sub>(N<sub>a</sub>+K)</sub> usw. in mg/kg (wf); <sup>b</sup> Angabe in der Einheit des Parameters; <sup>c</sup> Angabe in Ma.-% (waf); <sup>d</sup> Angabe in %

## G Ergebnisse zur Vorhersage des Pyrolyseverhaltens

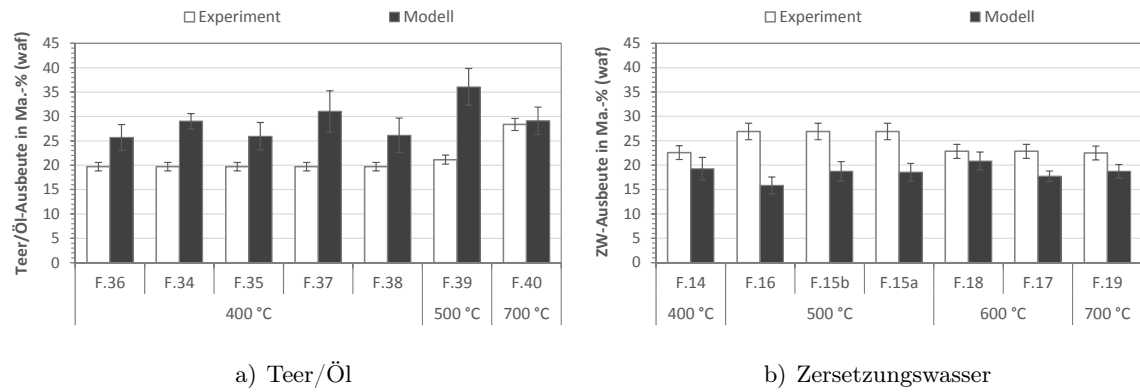
### G.1 Validierung mit internen Datensätzen

**Tab. G.1:** Für verschiedene Temperaturen nach Gl. 5.10 berechnete Produktausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester

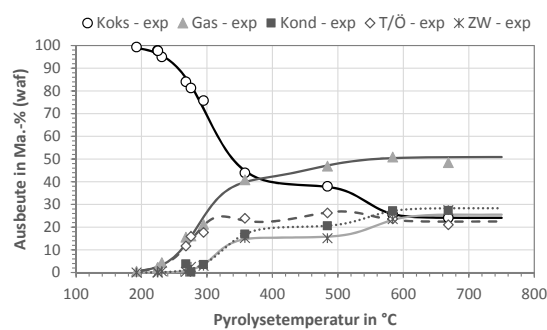
$T_{\text{Pyro}}$ in °C	$A_{\text{Koks}}$	$A_{\text{Gas}}$	$A_{\text{Kond}}$ in Ma.-%	$A_{\text{Teer/Öl}}$ (waf)	$A_{\text{ZW}}$	Summe
400	39,8	15,4	42,3	19,7	22,6	97,5
500	36,9	16,2	48,0	21,1	26,9	101,1
600	24,9	24,2	50,6	27,7	22,8	99,7
700	24,1	25,5	50,8	28,4	22,5	100,5



**Abb. G.1:** Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Koks- und Kondensatausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester – alle Modellgleichungen



**Abb. G.2:** Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Teer/Öl- und Zersetzungswasserausbeuten bei der Pyrolyse von Apfeltrester – alle Modellgleichungen



**Abb. G.3:** Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Temperatur bei der Pyrolyse von Apfeltrester

**Tab. G.2:** Experimentelle und berechnete Werte sowie Abweichungen für die Produktausbeuten nach den in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Modellen

Parameter	T <sub>Pyro</sub> in °C	Gleichung	Experiment in Ma.-% (waf)	Modell in Ma.-% (waf)	Residuum		Mittlerer Fehler	
					absolut	prozentual in %	Experiment in Ma.-% (waf)	Modell in Ma.-% (waf)
A <sub>Koks</sub>	400	F.1	39,8	38,97	-0,9	-2,1	1,8	2,7
	500	F.3	36,9	34,93	-2,0	-5,4	1,7	1,4
	600	F.6	24,9	29,70	4,8	19,3	1,1	0,8
	700	F.9	24,1	29,03	4,9	20,4	1,1	1,3
A <sub>ZW</sub>	600	F.17	23,70	17,71	-6,0	-25,3	1,5	1,1
A <sub>Gas</sub>	500	F.12	16,2	17,75	1,6	9,8	0,6	1,9
A <sub>Teer/Öl</sub>	400	F.34	19,7	15,38	-4,3	-21,9	0,9	1,6
	400	F.35	19,7	25,94	6,2	31,7	0,9	2,8
A <sub>Kond</sub>	500	F.23	48,0	52,42	4,4	9,1	0,9	1,8
	500	F.24	48,0	58,70	10,7	22,2	0,9	3,0

**Tab. G.3:** Validierungsergebnisse für ausgewählte Teer/Öl-Eigenschaften am Beispiel des Apfeltres-  
ters

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung	Experiment	Modell	Residuum		Mittlerer Fehler	
					absolut <sup>a</sup>	prozentual <sup>b</sup>	Experiment <sup>a</sup>	Modell <sup>a</sup>
H/C	600 °C	F.71	1,505	1,57	0,06	4,3	0,03	0,06
		F.72	1,505	1,52	0,02	1,2	0,03	0,06
		F.73	1,505	1,54	0,04	2,3	0,03	0,07
		F.74	1,505	1,56	0,06	3,8	0,03	0,07
O/C	400 °C	F.75	0,311	0,33	0,02	6,2	0,01	0,04
		F.76	0,311	0,43	0,11	36,7	0,01	0,07
	500 °C	F.77	0,303	0,28	-0,03	-9,0	0,01	0,03
	600 °C	F.78	0,286	0,26	-0,02	-8,1	0,01	0,02
		F.79	0,286	0,28	-0,01	-3,5	0,01	0,02
		F.80	0,286	0,32	0,04	13,2	0,01	0,03
	700 °C	F.81	0,303	0,23	-0,07	-23,0	0,01	0,03
H <sub>U,T/Ö</sub>	600 °C	F.60	29.001	27.926	-1.076	-3,7	2.059	836
		F.61	29.001	27.096	-1.906	-6,6	2.059	817

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit des Parameters: O/C, H/C ohne Einheit, H<sub>U,T/Ö</sub> in kJ/kg (waf); <sup>b</sup> Angabe in %



**Tab. G.4:** Validierungsergebnisse zur Teer/Öl-Elementarzusammensetzung am Beispiel des Apfeltresters

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung	Experiment	Modell	Residuum		Mittlerer Fehler	
					absolut	prozentual	Experiment	Modell
					in Ma.-% (waf)	in %	in Ma.-% (waf)	
C	400 °C	F.41	64,2	65,2	1,1	1,7	3,1	1,81
	500 °C	F.42	64,0	65,3	1,3	2,0	3,1	1,55
	600 °C	F.43	64,9	65,1	0,1	0,2	3,2	1,44
	700 °C	F.44	63,4	67,2	3,7	5,9	3,1	1,45
H	500 °C	F.46	8,6	8,4	-0,1	-1,3	0,3	0,51
		F.47	8,6	8,1	-0,5	-5,5	0,3	0,59
	600 °C	F.48	8,2	8,4	0,2	2,5	0,3	0,33
		F.49	8,2	8,2	0,0	0,2	0,3	0,31
	700 °C	F.50	8,6	8,5	-0,1	-1,5	0,3	0,42
		F.51	8,6	8,3	-0,3	-3,6	0,3	0,48
O	400 °C	F.52	26,6	28,3	1,7	6,3	3,2	2,41
		F.53	26,6	17,3	-9,3	-34,8	3,2	1,72
	500 °C	F.54	25,9	23,5	-2,4	-9,3	3,1	1,94
		F.55	25,9	26,4	0,5	1,9	3,1	2,93
	600 °C	F.56	24,7	27,4	2,6	10,7	2,9	1,12
		F.57	24,7	23,6	-1,1	-4,6	2,9	1,43
		F.58	24,7	25,3	0,6	2,5	2,9	2,32
	700 °C	F.59	25,6	20,6	-5,0	-19,6	3,1	2,00
N	400 °C	F.62	0,99	1,17	0,2	17,2	0,1	0,27
		F.63	0,99	1,26	0,26	26,5	0,1	0,36
	500 °C	F.64	1,13	0,97	-0,2	-14,2	0,1	0,14
		F.65	1,13	1,35	0,23	20,1	0,1	0,27
		F.66	1,13	1,42	0,29	25,5	0,1	0,39
	600 °C	F.67	1,72	1,54	-0,2	-10,8	0,1	0,20
		F.68	1,72	1,46	-0,27	-15,5	0,1	0,26
	700 °C	F.69	1,85	1,79	-0,1	-3,0	0,1	0,25
		F.70	1,85	1,59	-0,26	-14,0	0,1	0,22

**Tab. G.5:** Validierungsergebnisse zur Koks zusammensetzung und die Energieeinbindung im Koks am Beispiel des Apfeltresters

Parameter	T <sub>Pyro</sub>	Gleichung	Experiment	Modell	Residuum		Mittlerer Fehler	
					absolut <sup>a</sup>	prozentual <sup>b</sup>	Experiment <sup>a</sup>	Modell <sup>a</sup>
FB	600 °C	F.82	15,2	16,6	1,5	9,6	1,4	1,7
	700 °C	F.83	12,6	13,7	1,1	8,4	1,2	1,3
H	400 °C	F.84	4,8	4,7	-0,1	-2,8	0,3	0,3
N	400 °C	F.85	1,57	1,75	0,2	11,4	0,14	0,67
		F.86	1,57	1,32	-0,2	-15,8	0,14	0,37
	500 °C	F.87	1,65	1,76	0,1	6,7	0,15	0,74
		F.88	1,65	1,32	-0,3	-19,7	0,15	0,33
	600 °C	F.89	1,53	1,79	0,3	17,2	0,14	0,65
		F.90	1,53	1,68	0,1	9,8	0,14	0,45
	700 °C	F.91	1,38	1,61	0,2	16,2	0,13	0,45
		F.92	1,38	1,15	-0,2	-17,0	0,13	0,37
Q <sub>Koks</sub>	500 °C	F.93	60,3	43,2	-17,1	-28,3	5,5	2,6
	600 °C	F.94	42,6	40,8	-1,8	-4,2	1,6	1,6
		F.95	42,6	41,2	-1,4	-3,3	1,6	1,8
		F.96	42,6	41,0	-1,6	-3,7	1,6	2,2
	700 °C	F.97	40,3	38,2	-2,1	-5,2	1,5	2,2

<sup>a</sup> Angabe in der Einheit des Parameters: FB, H, N in Ma.-% (waf), H<sub>U,T</sub>/Ö in kJ/kg (waf); <sup>b</sup> Angabe in %

## G.2 Validierung mit externen Datensätzen

**Tab. G.6:** Validierungsergebnisse für die Koksausbeute bei 500 °C nach Gl. F.4 mit den Daten aus [DI BLASI ET AL. \(2010\)](#) und [RAVEENDRAN & GANESH \(1998\)](#)

Biomasse	Lignin	Holo-Cellulose	Experiment	Modell	Residuum	
					absolut	prozentual
					in Ma.-% (waf)	
Experimentelle Daten und Rohstoffparameter aus <a href="#">DI BLASI ET AL. (2010)</a>						
Buche	20,0	78,2	23,8	24,5	0,6	2,6
Tanne	30,2	67,3	22,7	29,8	7,1	31,4
Kirschholz	18,1	75,4	23,6	24,1	0,4	1,9
Olivenholz	21,1	71,4	23,5	25,8	2,2	9,5
Pappel	20,2	73,7	20,3	25,1	4,8	23,7
Weinstöcke	25,1	50,2	27,3	30,1	2,8	10,3
Strohpellets	24,5	70,2	24,0	27,2	3,2	13,3
Topinamburstängel	5,6	62,9	28,9	20,8	-8,0	-27,9
Maisstängel	15,5	79,4	25,8	22,5	-3,3	-12,7
Maiskolben	14,1	84,8	23,1	21,3	-1,9	-8,1
Haselnusschalen	33,5	56,8	29,7	32,5	2,8	9,5
Mandelschalen	26,9	70,8	27,9	28,1	0,2	0,8
Olivenschalen	28,7	62,6	27,7	29,9	2,2	8,0
Traubentrester	41,4	16,8	36,8	40,9	4,1	11,1
Experimentelle Daten und Rohstoffparameter aus <a href="#">RAVEENDRAN &amp; GANESH (1998)</a>						
Weißkopfmimose	24,9	66,5	24,6	27,9	3,3	13,5
Weizenstroh	18,5	62,8	27,2	25,9	-1,3	-4,9
Reisstroh	17,0	65,2	25,3	25,0	-0,3	-1,3
Bagasse	18,8	66,9	20,3	25,5	5,2	25,5
Maisstängel	17,1	70,2	29,1	25,3	-3,8	-13,1
Maiskolben	18,8	68,1	26,5	24,4	-2,1	-8,1
Hirsespelzen	17,1	61,8	29,9	25,5	-4,4	-14,8
Reisspelzen	18,7	64,6	30	25,7	-4,3	-14,2
Erdnusschalen	32,1	59,1	31,3	31,7	0,4	1,3
Cashewnusschalen	36,0	57,1	22,9	33,5	10,6	46,3
Kokosnussbast	18,0	67,6	30,2	25,0	-5,2	-17,1
Kokosnusschalen	28,9	67,5	29,3	29,3	0,0	0,1
Kokosmark	33,6	43,7	43,2	34,3	-8,9	-20,6
Putzwolle	0,0	95,3	19,4	14,3	-5,1	-26,0

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich keine Unterstützungsleistungen erhalten.

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Auch andere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, 09. Dezember 2016

Dipl.-Ing. Denise Reichel